ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 JUIN 1947.

PRÉSIDENCE DE M. HENRI VILLAT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à MM. **Pierre Sergesco**, Recteur de l'École Polytechnique de Bucarest, et **Otton Nikodym**, Professeur à l'École Polytechnique de Cracovie, qui assistent à la séance.

M. **René Barthélemy** dépose sur le Bureau une *Notice* sur la vie et l'œuvre de son prédécesseur, Georges Charpy, qui sera imprimée dans le Recueil des *Notices et Discours*.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur les solutions d'Euler et de Lagrange du problème des trois corps*. Note de M. **Jean Chazy**.

On connaît deux solutions rigoureuses et simples du problème des trois corps, où les trois distances mutuelles conservent des rapports constants. Euler a obtenu (¹) la première solution dans le cas où les trois corps sont constamment en ligne droite; le rapport de leurs distances est donné en fonction des masses par une équation algébrique linéaire par rapport aux masses et du cinquième degré par rapport aux distances. Lagrange, peu après, a déterminé (²) tous les mouvements du problème des trois corps où les distances mutuelles ont des rapports constants. Il a trouvé à nouveau la solution d'Euler, a obtenu une seconde solution où les trois corps forment constamment un triangle équilatéral, quelles que soient les valeurs des trois masses; et il a démontré qu'il n'existe pas d'autre solution que ces deux-là satisfaisant à la condition énoncée. D'ailleurs, dans les deux solutions, chacun des trois corps se meut comme attiré par le centre de gravité commun en raison inverse du carré de la distance; les mouvements correspondants se réduisent ainsi à des mouvements du problème des deux corps.

(¹) *Considérations sur le problème des trois corps* (*Histoire de l'Académie royale des Sciences et Belles-Lettres*, Berlin, 1763, pp. 194-220).

(²) *Essai sur le problème des trois corps* (*Recueil des pièces qui ont remporté les prix de l'Académie royale des Sciences*, Paris, 1772, fin; *Œuvres*, 6, pp. 229-331).

L'analyse de Lagrange est longue, mais d'ailleurs comporte quantité d'équations qui peuvent être utiles dans d'autres questions : cette analyse a été reprise et quelque peu simplifiée ([3]) par Tisserand. Laplace, dans le mouvement plan des trois corps, puis dans l'espace Brendel ont retrouvé ([4]) les solutions d'Euler et de Lagrange par des calculs nouveaux. Dans le cas particulier où les trois distances mutuelles ont, non seulement des rapports constants, mais même des valeurs constantes, et dans le mouvement plan, Levi-Civita et Amaldi ont retrouvé ([5]) les solutions d'Euler et de Lagrange par application de la théorie des solutions stationnaires, selon le terme de Routh; et Whittaker a retrouvé ([6]) ces deux solutions, dans le même cas et dans l'espace, par application d'une réduction à l'ordre 6 du système différentiel du problème des trois corps. Mais la question posée par Lagrange a été résolue ([7]) complètement dans ses deux parties par Carathéodory, selon un calcul qui semble définitif, qui est simple, et, dans le cas où les trois corps forment un véritable triangle, essentiellement nouveau. Je veux ici ajouter trois remarques au calcul de Carathéodory et à d'autres.

1. La première remarque, géométrique comme la deuxième, s'applique au cas traité par Euler, c'est-à-dire au cas où les trois corps, A, B, C, de masses m_1, m_2, m_3, restent en ligne droite, soit dans l'ordre A, B, C.

Les attractions exercées sur le corps A par les corps B et C passent au centre de gravité O, situé aussi sur la droite commune, et que nous supposons fixe : donc chaque corps est soumis à une force centrale, et se meut dans un plan passant par O, suivant la loi des aires autour du point O. En outre les attractions exercées par les corps B et C sur le corps A, et par conséquent leur résultante, évidemment dirigée de A vers O, varient en raison inverse du carré de l'une quelconque des longueurs de la figure formée par les quatre points A, B, C, O, notamment de la distance AO. Donc le point A se meut comme attiré par le point O avec l'accélération de valeur absolue

$$\frac{\mu}{\overline{AO}^2} = \frac{fm_2}{\overline{AB}^2} + \frac{fm_3}{\overline{AC}^2},$$

où f est la constante classique, et où le coefficient μ est constant au cours du mouvement. Par suite, le corps A a autour du point O un mouvement elliptique,

---

([3]) *Traité de Mécanique céleste*, **1**, pp. 128-158.

([4]) Laplace, *Mécanique céleste*, 2e partie, livre X, Chap. **6**; *Œuvres*, **4**, pp. 342-349; voir aussi Charlier, *Die Mechanik des Himmels*, 2e éd., **2**, 1927, pp. 89-102; Brendel, *Monatshefte für Mathematik und Physik*, **43**, 1936, pp. 298-304; voir aussi Happel, *Das Dreikörperproblem*, Leipzig, 1941, pp. 452-459.

([5]) *Lezioni di Meccanica razionale*, II, **2**, Bologne, 1927, pp. 404-408.

([6]) *Analytical dynamics*, Cambridge, 1904, pp. 378-381.

([7]) *Sitzungsberichte der Math.-naturw.* (*Abteilung der bayerischen Akad. der W. zu München*, 1933, pp. 257-267).

hyperbolique, parabolique ou rectiligne, disons simplement un mouvement newtonien. Ainsi dans la solution considérée *les trois corps ont autour du centre de gravité O des mouvements newtoniens homothétiques.*

Les trois masses étant données, le rapport constant des distances mutuelles, soit BC/AB, ne peut avoir une valeur quelconque; il est la racine d'une équation du cinquième degré formée par Euler, selon une méthode qui n'a pas été simplifiée.

2. La seconde remarque concerne le cas où les trois corps forment un véritable triangle, et la nécessité de la forme équilatérale de ce triangle.

Les attractions exercées sur le corps A par les corps B et C sont sur les droites AB et AC proportionnelles aux deux quotients $m_2/\overline{AB}^2$ et $m_3/\overline{AC}^2$; or, si l'on considère les axes de coordonnées obliques AB et AC, le vecteur $\overline{AO}$ joignant le corps A au centre de gravité O, est égal au quotient par la masse des trois corps du vecteur $m_2\overline{AB}+m_3\overline{AC}$, et a ses deux composantes proportionnelles aux quantités m_2AB et m_3AC. Donc, *une fois démontré que la résultante des attractions exercées sur le corps* A *par les corps* B *et* C *passe au centre de gravité, il résulte que les distances* AB *et* AC *sont égales, le triangle* ABC *est isocèle, et réciproquement.*

3. La troisième remarque est relative à la variation en fonction du temps d'une longueur du triangle des trois corps, variation donnée *a priori* par une équation différentielle très simple.

En effet, dans son Mémoire, Lagrange a formé notamment une équation différentielle entre les trois distances mutuelles, qui est devenue classique, et que Jacobi a étendue au problème des n corps, soit

$$\frac{d^2\mathrm{I}}{dt^2}=2\mathrm{U}+4h, \tag{1}$$

où l'on a

$$\mathrm{I}=\frac{m_2m_3\overline{BC}^2+m_3m_1\overline{CA}^2+m_1m_2\overline{AB}^2}{m_1+m_2+m_3},\qquad \mathrm{U}=f\left(\frac{m_2m_3}{\mathrm{BC}}+\frac{m_3m_1}{\mathrm{CA}}+\frac{m_1m_2}{\mathrm{AB}}\right),$$

et où h désigne la constante des forces vives, différence entre la fonction de forces U et la demi-force vive des trois corps dans le mouvement autour du centre de gravité O.

Si, par exemple, l'on met en évidence la distance OA $= r$, et si le triangle des trois corps a une forme invariable, l'équation (1) devient

$$\frac{d^2(r^2)}{dt^2}=\frac{2\mu}{r}+4h_1,\qquad\text{avec}\quad \mu=\frac{r^3\mathrm{U}}{\mathrm{I}}, \tag{2}$$

μ désignant ainsi une quantité constante dépendant de la forme du triangle des trois corps, et h_1 une constante équivalente à h. De l'équation (2) on déduit les équations

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^2=\frac{2\mu}{r}+2h_1+\frac{k}{r^2},\qquad \frac{d^2r}{dt^2}=-\frac{\mu}{r^2}-\frac{k}{r^3},$$

où k désigne une seconde constante d'intégration : équations de forme classique d'un mouvement newtonien, dans lequel par unité de masse le coefficient attractif est μ, la constante des forces vives h_1, et le carré de la constante des aires $-k$; ce qui est une partie du résultat énoncé plus haut.

Ainsi, *a priori la variation en fonction du temps d'une longueur quelconque du triangle des trois corps supposé de forme invariable est identique à la variation du rayon vecteur d'un mouvement newtonien.*

MICROBIOLOGIE. — *Propriétés de la pénicilline et de la streptomycine associées dans une même solution.* Note [1] de MM. **Gaston Ramon** et **Rémy Richou.**

Dans une précédente Note [2] nous avons rapporté une série d'expériences qui nous a permis de constater que le pouvoir antibiotique du filtrat de *Penicillium notatum* à l'égard du staphylocoque et du bacille diphtérique est très altéré, sinon entièrement détruit par le filtrat d'*Actinomyces griseus*, cela vraisemblablement du fait d'une action diastasique due à une sorte de pénicillinase élaborée par l'Actinomyces au cours de sa végétation dans le milieu de culture.

Dans une seconde série d'essais, nous avons étudié l'influence que peuvent avoir l'une sur l'autre, après mélange, les solutions de pénicilline [3] et de streptomycine [4] purifiées telles qu'elles sont utilisées en thérapeutique. A cet effet, on prépare séparément une solution de pénicilline titrant 1000 unités par centimètre cube et une solution de streptomycine contenant 1^{cg} par centimètre cube, soit 3000 unités environ. Les deux solutions ayant été additionnées de 0,05 % de formol [5], sont mélangées à parties égales. Après trois mois et demi de séjour, soit à la chambre froide, soit à la température du laboratoire (13 à 18°), les solutions séparées et les mélanges sont éprouvés dans leur pouvoir antibiotique respectif, en utilisant *Escherichia coli* [6], le staphylocoque et le bacille diphtérique. Les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau ci-contre.

En examinant ce tableau, on constate que la pénicilline et la streptomycine contenues dans les solutions mélangées sont sans effet sensible l'une sur l'autre, même lorsque les mélanges ont été préparés depuis lontemps déjà (3 mois 1/2) et gardés soit à la température du laboratoire, soit à la température de la chambre froide. On doit insister, une fois de plus [7], sur la remarquable

---

(1) Séance du 2 juin 1947.

(2) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1605.

(3) Pénicilline Lederle.

(4) Streptomycine Merck.

(5) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 368; 224, 1947, p. 429.

(6) On sait que seule la streptomycine est antibiotique à l'égard d'*Escherichia coli*; ce germe n'est pas sensible à la pénicilline.

(7) G. Ramon, R. Richou et Jean Ramon, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 429.

stabilité de la streptomycine, stabilité qui se maintient dans le mélange et qui est plus grande que celle de la pénicilline.

Quantités de solution ou de mélange ajoutées à 4^{cm^3} de bouillon.
Végétation après 24 heures.

A. *Épreuve vis-à-vis* d'Escherichia Coli.

	1/50.	1/100.	1/200.	1/400.	1/1000.	1/2000.	1/4000.	1/10000.	0.
Solution streptomycine (3 mois 1/2 au frigidaire).	−	−	−	−	+	+	+	+	+
Mélange $\widehat{aa}$, solutions streptomycine et pénicilline (3 mois 1/2 au frigidaire).	−	−	−	+	+	+	+	+	+
Mélange $\widehat{aa}$, solutions streptomycine et pénicilline (3 mois 1/2 à la temp. ordinaire).	−	−	−	+	+	+	+	+	+

B. *Vis-à-vis du staphylocoque.*

	1/50.	1/100.	1/200.	1/400.	1/1000.	1/2000.	1/4000.	1/10000.	0.
Solution streptomycine (3 mois 1/2 au frigidaire).	−	−	−	+	+	+	+	+	+
Solution pénicilline (3 mois 1/2 au frigidaire).	−	−	−	−	−	−	−	+	+
Mélange $\widehat{aa}$ (3 mois 1/2 au frigidaire).	−	−	−	+	−	+	+	+	+
Mélange $\widehat{aa}$ (3 mois 1/2 à la temp. ordinaire).	−	−	−	−	+	+	+	+	+

C. *Vis-à-vis du bacille diphtérique.*

Végétation après 48 heures.

	1/50.	1/100.	1/200.	1/400.	1/1000.	1/2000.	1/4000.	1/10000.	0.
Solution streptomycine (3 mois 1/2 au frigidaire).	−	−	−	−	+	+	+	+	+
Solution pénicilline (3 mois 1/2 au frigidaire).	−	−	−	−	−	−	−	+	+
Mélange $\widehat{aa}$ (3 mois 1/2 au frigidaire).	−	−	−	−	−	−	−	+	+
Mélange $\widehat{aa}$ (3 mois 1/2 à la temp. ordinaire).	−	−	−	−	−	−	+	+	+

Ainsi, en résumé, il n'y a aucune réaction appréciable entre la streptomycine et la pénicilline en solutions combinées, même après un assez long délai. Elles conservent toutes deux leurs propriétés.

Ce fait conduit à envisager l'emploi des mélanges de pénicilline et de streptomycine dans le cas, par exemple, d'infections mixtes causées par des

germes dont les uns sont réputés sensibles à la pénicilline, les autres à la streptomycine ([8]), ou bien lorsqu'il s'agit d'une infection à son début et dont l'agent microbien en cause n'a pas encore été exactement déterminé bactériologiquement. La pénicilline et la streptomycine, *associées* ([9]) dans la même solution, peuvent donc servir à un traitement d'*attaque* qui permettra de gagner du temps, et le temps gagné est infiniment précieux aussi bien en thérapeutique antibiotique qu'en immunothérapie ([10]).

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau une brochure intitulée *Simon Flexner* (1863-1946), éditée par « The Rockefeller Institute for Medical Research ».

M. **Paul Lebeau** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage en quatre volumes qu'il vient de publier en collaboration avec MM. Maurice-Marie Janot, Henri Guérin, Paul Corriez, Guillaume Valette, André Morette et Marcel Chaigneau, intitulé *Traité de Pharmacie chimique*.

M. **Louis Lapicque** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage *L'Isochronisme neuromusculaire et l'excitabilité rythmogène*.

M. **Selman A. Waksman** fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée *Les Antibiotiques. Trois Conférences*, et d'une série de Notes concernant les substances antibiotiques et la Streptomycine.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **H. A. Kramers** et **René de Mallemann** sont élus Correspondants pour la Section de Physique générale en remplacement de MM. *Blas Cabrera*, décédé, et *Jean Cabannes*, élu Membre

---

([8]) Le mode d'action *in vivo* de la pénicilline et de la streptomycine étant sensiblement différent (voir par exemple, C. Levaditi et J. Henry, *Revue d'Immunologie*, **11**, 1947, p. 22), il n'est pas exclu que ces deux antibiotiques associés dans le même traitement se prêtent un mutuel appui à l'égard du germe en cause, surtout si ce germe est plus ou moins *pénicillino-résistant* ou *streptomycino-résistant*.

([9]) D'autres substances antibiotiques pourront être éventuellement ajoutées à ce mélange.

([10]) Après Émile Roux et d'autres, nous avons insisté à maintes reprises, en particulier avec Robert Debré, sur la nécessité d'agir promptement, avec des doses massives de sérum antidiphtérique, sans attendre le résultat du diagnostic bactériologique. On augmente ainsi, considérablement, les chances de succès de la sérothérapie (G. Ramon et R. Debré, *Annales de Médecine*, **29**, 1931, p. 587). Toujours dans le domaine de l'Immunologie, les *vaccins associés* (mélange d'anatoxine et autres vaccins par exemple) permettent d'immuniser en même temps et rapidement contre plusieurs maladies (G. Ramon et Chr. Zœller, *C. R. Soc. Biol.*, **94**, 1926, p. 158. G. Ramon, *La Presse Médicale*, 1945, n° **8**, p. 93).

titulaire, et MM. **Émile Briner** et **Hans von Euler** sont élus Correspondants pour la Section de Chimie en remplacement de MM. *Maurice Nicloux*, décédé, et *Paul Pascal*, élu Membre titulaire.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Faune de l'Empire français. VII. *Coléoptères des Antilles*, Volume I, par Edmond Fleutiaux, Clément Legros, Pierre Lepesme et Renaud Paulian.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les suites vérifiant des inégalités portant sur leurs différences.* Note [1] de M. **Ralph P. Boas**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $\{a_k\}_{k=0}^{\infty}$ une suite de nombres complexes. Posons

$$\Delta^n a_k = \sum_{j=0}^{n} (-1)^j \binom{n}{j} a_{j+k}.$$

D'après M. Y. Tagamlitzki [2], si

$$(1) \qquad |\Delta^n a_k| \leq \Delta^n q^k = q^k(1-q)^n \quad (k=0, 1, \ldots; \; n=0, 1, \ldots), \qquad 0 < q < 1,$$

la suite est une progression géométrique.

La démonstration de M. Tagamlitzki utilise une série d'interpolation et la théorie des fonctions d'une variable complexe. La démonstration suivante est plus directe; elle s'appuie sur la théorie des moments de Hausdorff; on a le théorème plus général :

Théorème 1. — *Soit* $0 < \ldots < q_{-1} < q_0 < q_1 < \ldots < 1$, $c_\nu \geq 0$, $\Sigma c_\nu < \infty$. *Si, pour* $k=0, 1, \ldots; n=0, 1, \ldots,$

$$(2) \qquad |\Delta^n a_k| \leq \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} c_\nu \Delta^n q_\nu^k = \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} c_\nu q_\nu^k (1-q_\nu)^n,$$

la suite $\{a_k\}$ *est nécessairement de la forme*

$$(3) \qquad a_k = \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} d_\nu q_\nu^k, \qquad |d_\nu| \leq c_\nu, \qquad -\infty < \nu < \infty.$$

Démonstration. — Supposons d'abord les a_k réels et posons

$$f_k = \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} c_\nu q_\nu^k.$$

---

[1] Séance du 17 mars 1947.

[2] *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 940.

L'inégalité (2) donne

$$\Delta^n(f_k - a_k) \geqq 0, \qquad \Delta^n(f_k + a_k) \geqq 0.$$

D'après un théorème de Hausdorff [3], il existe deux fonctions non décroissantes, $\sigma(t)$, $\tau(t)$, telles que $\sigma(+0) = \tau(+0) = 0$, et que, pour $k = 0, 1, 2, \ldots$

$$f_k - a_k = \int_0^1 t^k d\sigma(t), \qquad f_k + a_k = \int_0^1 t^k d\tau(t), \qquad f_k = \int_0^1 t^k d\alpha(t),$$

où $\alpha(0) = 0$; $\alpha(t) = \sum_{q_\nu > t} c_\nu$, $t > 0$. Par suite

(4) $$a_k = \int_0^1 t^k d[\alpha(t) - \sigma(t)] = \int_0^1 t^k d[\tau(t) - \alpha(t)],$$

et, en raison de l'unicité de la solution du problème des moments de Hausdorff,

(5) $$\tau(t) = 2\alpha(t) - \sigma(t),$$

sauf aux points q_ν de discontinuité de $\alpha(t)$. S'il y avait un point $t_0 \neq q_\nu$ de croissance de $\sigma(t)$, t_0 serait en vertu de (5), un point de décroissance de $\tau(t)$. Donc seuls les points q_ν peuvent être des points de croissance de $\sigma(t)$ ou de $\tau(t)$. Comme $\tau(t) = 2\alpha(t) - \sigma(t)$ et $\sigma(t) = 2\alpha(t) - \tau(t)$, nous avons

$$\sigma(q_\nu + 0) - \sigma(q_\nu - 0) \leqq 2c_\nu, \qquad \tau(q_\nu + 0) - \tau(q_\nu - 0) \leqq 2c_\nu,$$

d'où

$$\alpha(q_\nu + 0) - \sigma(q_\nu + 0) - [\alpha(q_\nu - 0) - \sigma(q_\nu - 0)] \geqq -c_\nu,$$
$$\tau(q_\nu + 0) - \alpha(q_\nu + 0) - [\tau(q_\nu - 0) - \alpha(q_\nu - 0)] \leqq c_\nu.$$

La relation (3) est donc une conséquence des égalités (4).

Supposons maintenant les a_k complexes. Les parties réelles et complexes des a_k vérifiant séparément l'inégalité (2), la relation (3) en résulte, sauf l'inégalité $|d_\nu| \leqq c_\nu$. Mais, en vertu de (2), nous avons

(6) $$\left| \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} d_\nu q_\nu^k (1 - q_\nu)^n \right| \leqq \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} c_\nu q_\nu^k (1 - q_\nu)^n.$$

Dans le cas de M. Tagamlitzki, il n'y a qu'un nombre q_ν et l'inégalité $|d_\nu| \leqq c_\nu$ est une conséquence immédiate de (6).

S'il y a plusieurs q_ν, soit μ quelconque; on peut trouver deux entiers l et m tels que $Q_\nu \equiv q_\nu^l (1 - q_\nu)^m$ soit maximum pour $\nu = \mu$. Prenons $k = pl$, $n = pm$; alors (6) peut s'écrire

$$\left| d_\mu + \sum_{\nu \neq \mu} d_\nu \left(\frac{Q_\nu}{Q_\mu}\right)^p \right| \leqq c_\mu + \sum_{\nu \neq \mu} c_\nu \left(\frac{Q_\nu}{Q_\mu}\right)^p.$$

En faisant $p \to \infty$, nous en déduisons $|d_\mu| \leqq c_\mu$.

---

(3) *Math. Zeitschrift*, 9, 1921, p. 74. Voir aussi D. V. Widder, *The Laplace Transform*, 1941, p. 108.

En calquant le raisonnement de M. Tagamlitzki ou en s'appuyant directement sur le théorème de MM. S. Bernstein et Widder sur les fonctions complètement monotones ([4]), on peut établir le corollaire :

COROLLAIRE. — *Supposons que* $f(x)$ *possède, sur* $0 \leq x < \infty$, *des dérivées de tous les ordres et que* $|f^{(n)}(x)| \leq \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu r_\nu^n e^{-r_\nu x}$, $0 \leq x < \infty$, *où* $r_\nu \to \infty$, $c_\nu \geq 0$, $\sum c_\nu < \infty$. *Dans ce cas,* $f(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} d_\nu e^{-r_\nu x}$, $|d_\nu| \leq c_\nu$.

On a aussi :

THÉORÈME 2. — *Soit* $\{a_k\}_{-\infty}^{\infty}$ *une suite de nombres complexes. Si pour chaque* N *et chaque suite de nombres complexes* $\{x_k\}$ *on a*

$$\left|\sum_{-N}^{N}\sum_{-N}^{N} a_{n-m} x_n \overline{x}_m\right| \leq \left|\sum_{-N}^{N} x_n e^{inq}\right|^2 = \sum_{-N}^{N}\sum_{-N}^{N} e^{i(n-m)q} x_n \overline{x}_m,$$

où $0 < q < 2\pi$, *la suite* $\{a_k\}$ *est de la forme* $a_n = A e^{inq}$, $|A| \leq 1$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les méthodes algébriques dans l'analyse fonctionnelle.* Note ([1]) de M. **JAN G.-MIKUSIŃSKI**, présentée par M. Paul Montel.

Le développement actuel de l'analyse fonctionnelle comporte trois courants principaux : 1° le calcul opératoire, basé sur la transformation de Laplace; 2° la théorie des opérations linéaires; 3° la théorie de la composition de Volterra. Ces disciplines ont un champ commun d'applications, mais leurs méthodes sont très différentes.

Or, l'algèbre moderne (abstraite) permet de trouver un aspect général de ces théories et de montrer ce qu'il y a de commun dans leurs méthodes. Elle fournit un instrument simple, aussi puissant dans la théorie que maniable et commode dans les calculs pratiques. Nous indiquerons, en quelques traits, les idées essentielles.

Soit $A_1, \ldots, A_n$ un système d'anneaux algébriques qui peuvent être supposés tout à fait différents les uns des autres. On forme l'ensemble A de tous les systèmes de n éléments $(a_1, \ldots, a_n)$, tels que $a_i \in A_i$ $(i = 1, \ldots, n)$, où l'addition est définie, généralement, par l'égalité

$$(a_1, \ldots, a_n) + (b_1, \ldots, b_n) = (a_1 + b_1, \ldots, a_n + b_n).$$

En posant $a_i = (0, \ldots, 0, a_i, 0, \ldots, 0)$, les éléments de A s'écriront sous forme d'une *somme directe* $a_1 + \ldots + a_n$. Pour définir la multiplication dans A,

([4]) S. BERNSTEIN, *Acta Math.*, 51, 1928, p. 1. Voir WIDDER, *op. cit.*, p. 160.

([1]) Séance du 17 mars 1947.

il faut introduire les produits des éléments a_i, a_j appartenant aux différents anneaux A_i, A_j (pour $i=j$, c'est déjà fait, grâce à la supposition que tous les A_i sont des anneaux algébriques). On définit le produit $a_i a_j = a_k$ pour toutes les combinaisons de $i, j (i \neq j)$, pourvu que : 1° l'indice k soit déterminé univoquement pour tout couple d'indices i, j; 2° la loi d'associativité soit valable. Si l'on suppose encore que la multiplication est distributive, l'ensemble A devient un nouvel anneau algébrique que nous appelons anneau complexe [2].

Dans l'application au *calcul opératoire* (de Heaviside), le cas particulier suivant joue un rôle prépondérant. Soit $n=2$, on prend pour A_1 l'ensemble de tous les nombres complexes et pour A_2 l'ensemble de toutes les fonctions complexes d'une variable réelle. La multiplication des deux fonctions $f(t)$ et $g(t)$ est définie par l'égalité $fg = \int_0^t f(\tau) g(t-\tau)\, d\tau$ [3]; toutes les autres règles arithmétiques ont leur signification habituelle. Cela posé, l'anneau A constitue un fondement sûr et logique du calcul de Heaviside. Il permet d'intégrer les équations différentielles ordinaires à coefficients constants et les équations aux dérivées partielles des types les plus importants. Contrairement à la méthode de Laplace : 1° il n'introduit pas de restrictions superflues telles que la convergence des intégrales $\int_0^\infty e^{-st} f(t)\, dt$; 2° il n'exige pas la connaissance de la théorie des fonctions analytiques.

Une autre interprétation de l'anneau complexe peut être obtenue, en supposant que l'anneau A_2 soit composé des fonctions de deux variables (l'anneau A_1 étant le même que dans l'exemple précédent). On définit le produit de deux fonctions $f(x, y)$ et $g(x, y)$ par l'une des deux égalités :

$$fg = \int_a^b f(x, s) g(s, y)\, ds \quad \text{ou} \quad fg = \int_y^x f(x, s) g(s, y)\, ds.$$

Dans ce cas, la théorie de l'anneau A se confond avec celle de Volterra, concernant la *composition de première* (resp. *de deuxième espèce*).

Pour introduire la notion de limite, on distingue, dans l'anneau donné A_i, un sous-ensemble A_i^*, où la relation $\leq$ est définie et satisfait aux axiomes suivants :

---

(2) La notion d'anneau complexe est un peu plus vaste que celle du système hypercomplexe (dit aussi *algebra*, cf. VAN DER WAERDEN, *Moderne Algebra*, Berlin, 1937, § 14). Elle se réduit à cette dernière, lorsqu'on suppose que pour $i \geq 2$ il existe un élément $a_i \in A_i$, tel que tout autre élément de A_i puisse être écrit sous la forme $a_1 a_i$, où $a_1 \in A_1$.

(3) Ce genre de produit est dit parfois « composition » (en anglais « convolution », en allemand « Faltung »).

1° $0 \leqq f$ pour tout $f \in A_i^*$;

2° Si $f \leqq \varepsilon g$ pour chaque nombre $\varepsilon > 0$ et un certain $g \in A_i^*$, on a $f = 0$ (*);

3° Si $f \leqq g \leqq h$, on a $f \leqq h$;

4° Si $f \leqq g$, on a $f + h \leqq g + h$, $fh \leqq gh$ et $hf \leqq hg$.

On introduit, ensuite, une opération, faisant correspondre à chaque élément $f \in A_i$ un élément $|f| \in A_i^*$, de manière que

1° $|f| = 0$ si $f = 0$ et seulement dans ce cas;

2° $|\alpha f| = |\alpha| . |f|$ (α est un nombre);

3° $|f + g| \leqq |f| + |g|$;

4° $|fg| \leqq |f| . |g|$.

On dira que $\lim f_n = f$, lorsqu'il existe un élément $g \in A_i^*$, tel que, pour chaque $\varepsilon > 0$, on ait

$$|f_n - f| \leqq \varepsilon g \qquad \text{pour } n \text{ suffisamment grand.}$$

Cette définition embrasse, en dehors des cas où la notion de « norme » suffit, d'autres genres de convergence, et en particulier celui qui est propre aux problèmes du calcul opératoire.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Généralisation des fonctions zétafuchsiennes.* Note [1] de M. **Henri Roure**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Nous avons démontré [2] l'existence de fonctions à plusieurs séries de variables qui se reproduisent par les substitutions de groupes linéaires relatifs à chaque série de variables, et nous avons donné [3] leurs principales propriétés.

Nous nous proposons de définir des systèmes de fonctions à plusieurs séries de variables analogues aux fonctions zétafuchsiennes de Poincaré. Nous supposerons deux séries de deux variables chacune, soumises aux deux groupes linéaires discontinus,

$$(G) \qquad \left(x, y;\ X = \frac{Ax + A'y + A''}{Cx + C'y + C''},\ Y = \frac{Bx + B'y + B''}{Cx + C'y + C''}\right),$$

$$(G') \qquad \left(z, t;\ Z = \frac{Dz + D't + D''}{Fz + F't + F''},\ T = \frac{Ez + E't + E''}{Fz + F't + F''}\right)$$

et un groupe linéaire discontinu à n variables,

$$(G_1) \qquad (u_1, \ldots, u_n;\ a_{11}^{(i)} u_1 + \ldots + a_{1n}^{(i)} u_n,\ \ldots,\ a_{n1}^{(i)} u_1 + \ldots + a_{nn}^{(i)} u_n)$$

en isomorphisme holoédrique avec (G) et (G'). Nous désignerons par Σ_i la

(*) On suppose que le produit εg appartient à l'anneau A_i^*.

(1) Séance du 9 juin 1947.

(2) *Comptes rendus*, **214**, 1942, p. 783; *Annales de la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse*, 4e série, VI, 1942, publié en 1943.

(3) *Annales de la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse*, 4e série, VII, 1943, publié en 1945.

substitution de (G_1) dont les coefficients forment le tableau

(1) $$\| a_{\mu\nu}^{(i)} \|,$$

et par Σ_i^{-1} celle dont les coefficients sont les mineurs de (1) et forment le tableau

(2) $$\| A_{\mu\nu}^{(i)} \|.$$

Soient n fonctions rationnelles $R_k(x, y, z, t)$ et n séries $H_k(x, y, z, t)$ $(k = 1, 2, \ldots, n)$. Nous utiliserons la notation

$$F_k \Sigma_i = a_{k1}^{(i)} F_1 + a_{k2}^{(i)} F_2 + \ldots + a_{kn}^{(i)} F_n.$$

Par analogie avec les fonctions théta-ultra-automorphes, nous écrirons les séries H sous la forme

(A) $$H_k(x, y, z, t) = \Sigma_i [R_k(X_i, Y_i, Z_i, T_i)] \Sigma_i^{-1} \left[\frac{D(X_i, Y_i, Z_i, T_i)}{D(x, y, z, t)} \right]^m.$$

Nous pouvons écrire aussi

(B) $$H_k(x, y, z, t) = \Sigma_i [R_k(X_\rho, Y_\rho, Z_\rho, T_\rho)] \Sigma_i^{-1} \Sigma_h^{-1} \left[\frac{D(X_\rho, Y_\rho, Z_\rho, T_\rho)}{D(x, y, z, t)} \right]^m$$

avec

$$X_\rho = X_i(X_h), \quad Y_\rho = Y_i(Y_h), \quad Z_\rho = Z_i(Z_h), \quad T_\rho = T_i(T_h);$$

nous avons aussi

(C) $$H_k(X_h, Y_h, Z_h, T_h) = \Sigma_i [R_k(X_\rho, Y_\rho, Z_\rho, T_\rho)] \Sigma_i^{-1} \left[\frac{D(X_\rho, Y_\rho, Z_\rho, T_\rho)}{D(X_h, Y_h, Z_h, T_h)} \right]^m,$$

puis

(D) $$[H_k(x, y, z, t)] \Sigma_h = \Sigma_i [R_k(X_\rho, Y_\rho, Z_\rho, T_\rho)] \Sigma_i^{-1} \left[\frac{D(X_\rho, Y_\rho, Z_\rho, T_\rho)}{D(x, y, z, t)} \right]^m.$$

La comparaison de (C) et (D) nous donne

(E) $$H_k(X_h, Y_h, Z_h, T_h) = [H_k(x, y, z, t)] \Sigma_h \left[\frac{D(x, y, z, t)}{D(X_h, Y_h, Z_h, T_h)} \right]^m,$$

ou, avec les notations ordinaires,

(F) $$H_k(x, y, z, t) = \sum_i \sum_\nu A_{k\nu}^{(i)} R_\nu(X_i, Y_i, Z_i, T_i)(C_i x + C_i' y + C_i'')^{-3m} (F_i z + F_i' t + F_i'')^{-3m},$$

(H) $$H_k(X_h, Y_h, Z_h, T_h) = \sum_\nu a_{k\nu}^{(h)} H_\nu(x, y, z, t)(C_h x + C_h' y + C_h'')^{3m} (F_h z + F_h' t + F_h'')^{3m}.$$

Nous démontrons la convergence de ces séries par une méthode analogue à celle de Poincaré pour $m \geq 2$. Soit maintenant une série $P(x, y, z, t)$ théta-ultra-automorphe appartenant aux groupes (G) et (G′) et à l'entier m et divisons chaque série H_k par P. Nous obtiendrons ainsi des fonctions Z_k analogues aux fonctions zétafuchsiennes et jouisssant de la propriété

$$Z_k(X_h, Y_h, Z_h, T_h) = \frac{H_k(X_h, Y_h, Z_h, T_h)}{P(X_h, Y_h, Z_h, T_h)} = \frac{H_k(x, y, z, t)}{P(x, y, z, t)} = Z_k(x, y, z, t).$$

Considérant maintenant quatre fonctions ultra-automorphes de x, y, z, t, ξ, η, ξ', η', et posant

$$D_{m_i n_i p_i q_i} = \frac{\partial^{m_i+n_i+p_i+q_i}}{\partial\xi^{m_i}\,\partial\eta^{n_i}\,\partial\xi'^{p_i}\,\partial\eta'^{q_i}},$$

nous démontrons que le système des fonctions Z_k satisfait à un système d'équations linéaires aux dérivées partielles d'ordre n dont les coefficients F_i sont des fonctions rationnelles de ξ, η, ξ', η'

$$D_{m_n n_n p_n q_n} Z_i + F_{n-1} D_{m_{n-1} n_{n-1} p_{n-1} q_{n-1}} Z_i + \ldots + F_1 D_{m_1 n_1 p_1 q_1} Z_i + F_0 Z_i = 0$$
$$(i = 1, 2, \ldots, n; \quad m_n + n_n + p_n + q_n = n).$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un théorème sur les fonctions harmoniques.* Note [1] de M. **Sybren R. de Groot**, présentée par M. Frédéric Joliot.

THÉORÈME. — *Pour les fonctions harmoniques*

$$(1) \qquad Y^{(k)}_{\alpha,\beta,\gamma} = \frac{(-1)^k}{k!}\, r^{k+1}\, \frac{\partial^k}{\partial x^\alpha\,\partial x^\beta\,\partial x^\gamma}\, \frac{1}{r}$$

avec $k = \alpha + \beta + \gamma$ où α, β et γ sont des nombres entiers et x, y et z les coordonnées d'un rayon vecteur r, on a la relation

$$(2) \qquad \sum_{\alpha',\beta',\gamma'} \frac{n!}{\alpha'!\,\beta'!\,\gamma'!}\, Y^{(k+n)}_{\alpha+\alpha',\beta+\beta',\gamma+\gamma'}\, Y^{(n)}_{\alpha',\beta',\gamma'} = \frac{(2n)!}{2^n (n!)^2}\, Y^{(k)}_{\alpha,\beta,\gamma}.$$

Utilisons les fonctions $U^{(k)}_{\alpha,\beta,\gamma} = r^k\, Y^{(k)}_{\alpha,\beta,\gamma}$, qui satisfont à l'équation de Laplace et dont la formule de récurrence est

$$(3) \qquad U^{(k+1)}_{\alpha+1,\beta,\gamma} = -\frac{r^2}{k+1}\, \frac{\partial U^{(k)}_{\alpha,\beta,\gamma}}{\partial x} + \frac{2k+1}{k+1}\, U^{(k)}_{\alpha,\beta,\gamma}.$$

Le théorème (2) devient alors

$$(4) \qquad \sum_{\alpha',\beta',\gamma'} \frac{n!}{\alpha'!\,\beta'!\,\gamma'!}\, U^{(k+n)}_{\alpha+\alpha',\beta+\beta',\gamma+\gamma'}\, U^{(n)}_{\alpha',\beta',\gamma'} = \frac{(2n)!}{2^n (n!)^2}\, r^{2n}\, U^{(k)}_{\alpha,\beta,\gamma}.$$

La démonstration de (4) se fait par récurrence. D'abord il est évident que le théorème est valable pour $n = 0$. Il reste donc à prouver que, si l'on suppose que (4) est vrai pour $n = \alpha' + \beta' + \gamma'$, il l'est aussi pour $n' = n + 1 = \alpha'' + \beta'' + \gamma''$. Pour cela il est nécessaire d'énoncer d'abord le lemme suivant

$$(5) \qquad \sum_{x,y,z} \sum_{\alpha',\beta',\gamma'} \frac{n!}{\alpha'!\,\beta'!\,\gamma'!}\, \frac{\partial U^{(k+n)}}{\partial x}\, \frac{\partial U^{(n)}}{\partial x} = \frac{(2n)!}{2^n (n!)^2}\,(2n^2 + 2nk + n)\, r^{2n-2}\, U^{(k)},$$

qu'on démontre en appliquant respectivement les opérateurs $\partial^2/\partial x^2$, $\partial^2/\partial y^2$ et

(1) Séance du 2 juin 1947.

$\partial^2 \partial z^2$ à (4), censé être établi, en additionnant ensuite les trois équations trouvées et en tenant compte de l'équation de Laplace et du théorème d'Euler.

Maintenant on peut donner la démonstration du théorème (4) pour $n' = n + 1$ au lieu de n

$$(6) \qquad \sum_{\alpha'', \beta'', \gamma''} \frac{n'!}{\alpha''!\, \beta''!\, \gamma''!} \mathrm{U}^{(k+n')}_{\alpha+\alpha'', \beta+\beta'', \gamma+\gamma''} \mathrm{U}^{(n')}_{\alpha'', \beta'', \gamma''}$$

$$(7) \qquad = \mathop{\mathrm{S}}_{x, y, z} \sum_{\alpha', \beta', \gamma'} \frac{n!}{\alpha'!\, \beta'!\, \gamma'!} \mathrm{U}^{(k+n+1)}_{\alpha+\alpha', \beta+\beta', \gamma+\gamma'} \mathrm{U}^{(n+1)}_{\alpha'+1, \beta', \gamma'}$$

où le symbole $\mathop{\mathrm{S}}_{x, y, z}$ indique qu'il y a en outre du terme explicité encore deux termes semblables, parce que $n' = n + 1$ peut être formé à partir de n en additionnant 1 soit à α', soit à β', soit à γ'. Il résulte des propriétés des coefficients du trinome que le facteur des fonctions U est bien celui de (7).

Maintenant il faut transcrire les deux fonctions U de (7) à l'aide de la formule de récurrence (3), appliquer ensuite le lemme (5), le théorème d'Euler et le théorème (4), censé être valable pour $n = n$, et l'on trouve après caloul que l'expression (7) est égale à

$$(8) \qquad \frac{(2n')!}{2^{n'}(n'!)^2} r^{2n'} \mathrm{U}^{(k)}_{\alpha, \beta, \gamma}.$$

Le théorème (4) et donc (2) est alors prouvé pour $n' = n + 1$ [(6) = (8)], ce qui complète la démonstration.

On peut appliquer la relation (2) dans certaines théories physiques sur les multipôles.

GÉOMÉTRIE. — *Sur le volume des polyèdres non euclidiens.* Note (¹) de MM. **André Bloch** et **Gustave Guillaumin**, présentée par M. Henri Villat.

1. Nous appellerons *dilogarithme* la fonction d'une variable définie par

$$\operatorname{dil} x = \int_1^x \frac{\log(x-1)}{x}\, dx.$$

Cette fonction a déjà été étudiée sous une forme légèrement différente par plusieurs mathématiciens, entre autres Legendre et Abel (²).

Dans le domaine réel, la définition n'a de sens que pour $x > 1$. Dans le domaine complexe, la fonction est déterminée à une quantité additive près de la forme $\mathrm{A}\pi i \log x + \mathrm{B}\pi^2$ (A, B entiers dépendant du chemin suivi).

Il est clair que l'intégrale $\int \log \mathrm{R}(x) \times \mathrm{S}(x)\, dx$, où $\mathrm{R}(x)$ et $\mathrm{S}(x)$ sont des

---

(¹) Séance du 9 juin 1947.

(²) Abel, *Œuvres complètes* (Christiania, 1839), II, p. 252.

fractions rationnelles, se ramène dès que l'on connaît les zéros et les pôles de $R(x)$, les pôles de $S(x)$, à des dilogarithmes et à des fonctions élémentaires. Dans le cas particulier où $S(x)$ est elle-même la dérivée logarithmique d'une fraction rationnelle, l'intégrale est une somme et différence de dilogarithmes; il résulte en effet d'une identité découverte par Abel que le produit de deux logarithmes se met de manière simple sous forme d'une telle somme-différence.

Le dilogarithme est un cas limite de certaines transcendantes, en particulier de la fonction hypergéométrique, ce qui rend vraisemblable l'existence pour celle-ci de théorèmes à plusieurs variables. Il s'y rattache, d'autre part, une certaine fonction méromorphe d'une variable.

2. Pour évaluer les volumes en géométrie non euclidienne, nous supposerons un *absolu* d'équation $f(x, y, z, 1) = 0$; soit D le discriminant de cette forme. Le volume d'un domaine est alors [3], à un facteur constant près,

$$\sqrt{|D|}\iiint \frac{dx\,dy\,dz}{f^2(x, y, z, 1)},$$

l'intégrale étant étendue au domaine. Pour réduire (plus facilement du moins) le rôle des imaginaires, nous supposerons la quadrique réelle et réglée, par exemple $f(x, y, z, 1) = x^2 - y^2 + z^2 - l^2$. Le volume est alors

$$l\iiint \frac{dx\,dy\,dz}{(x^2 - y^2 + z^2 - l^2)^2},$$

expression qui, d'après la formule d'Ostrogradski, est égale par exemple à celle-ci

$$(1)\qquad \frac{l}{2}\iint \frac{x\,dy\,dz + y\,dz\,dx}{(z^2 - l^2)(x^2 - y^2 + z^2 - l^2)},$$

l'intégrale double étant étendue à la frontière du domaine.

Supposons maintenant que le domaine possède une face plane, d'équation $z = ax + by + c$. La portion de l'intégrale double correspondante donne

$$\frac{l}{2}\iint \frac{(ax + by)\,dx\,dy}{[(ax + by + c)^2 - l^2][x^2 - y^2 + (ax + by + c)^2 - l^2]}$$
$$= \iint \frac{-\frac{1}{4}(c - l)\,dx\,dy}{(ax + by + c - l)[x^2 - y^2 + (ax + by + c)^2 - l^2]}$$
$$+ \iint \frac{\frac{1}{4}(c + l)\,dx\,dy}{(ax + by + c + l)[x^2 - y^2 + (ax + by + c)^2 - l^2]}.$$

D'après la formule de Green-Riemann, la dernière intégrale est égale par

---

[3] DARBOUX, *Principes de Géométrie analytique*, Paris, 1917, p. 349.

exemple à la suivante :

$$(2)\quad -\frac{1}{8}\int \log\frac{x^2-y^2+(ax+by+c)^2-l^2}{\varphi(x,y)}$$
$$\times\frac{(c+l)\{[(a+b)y+c+l]\,dx-[(a+b)x+c+l]\,dy\}}{(ax+by+c+l)[(c+l)(x-y)+(a+b)l(ax+by+c+l)]},$$

étendue au contour de la face plane envisagée, avec

$$\varphi(x,y)=(a^2+1)x^2+2abxy+(b^2-1)y^2$$
$$+2\left[a+\frac{1}{(a+b)}\right](c+l)x+2\left[b-\frac{1}{(a+b)}\right](c+l)y+(c+l)^2.$$

On trouve une égalité analogue relative à l'autre intégrale (*).

Supposons enfin que le contour plan contienne un segment de droite; comme dans l'intégrale curviligne (2) le multiplicateur du logarithme est visiblement une différentielle totale logarithmique, la substitution $y=\alpha x+\beta$ répondant au segment en question fournit (§ 1) une somme-différence de dilogarithmes.

Par suite, lorsqu'un domaine de l'espace non euclidien a une frontière comprenant une face plane se réduisant à un polygone rectiligne, la partie correspondante de l'intégrale de surface telle que (1), mesurant le volume du domaine, est une combinaison de dilogarithmes.

Ce qui précède s'applique en effet de même aux espaces non euclidiens proprement dits (elliptique et hyperbolique) pour lesquels il n'existe pas de cas où puisse être évitée l'introduction de dilogarithmes à arguments imaginaires.

En particulier : *Le volume d'un polyèdre non euclidien quelconque d'éléments donnés se calcule par le moyen d'une seule fonction d'une variable : le dilogarithme.*

Plus précisément : *La mesure de ce volume est* (*à un facteur numérique rationnel près*) *une somme et différence de dilogarithmes de quantités dépendant, rationnellement ou par racines carrées, des coordonnées des sommets du polyèdre et dont le nombre est borné en fonction de celui de ces derniers.*

Ajoutons que le dilogarithme suffit également à la mesure des polytopes de l'espace non euclidien quadridimensionnel. Pour un nombre de dimensions supérieur à quatre, le même problème se résout au moyen de fonctions un peu plus générales, mais de même nature.

(*) Sous des conditions d'inégalité très générales imposées au domaine, il ne se présente pas d'infini dans le calcul précédent. Il en résulte par décomposition du domaine ou par prolongement analytique que les conclusions sont vraies pour tout domaine ne rencontrant pas l'absolu.

NOMOGRAPHIE GÉNÉRALE. — *Sur la classification des formes. Terminologie.* Note (¹) de M. **Georges Boulanger**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Nous avons montré, dans une Note antérieure (²), comment l'étude des propriétés morphologiques des abaques à plans mobiles superposés est facilitée par l'emploi de schémas de structure que nous avons appelés *formes*. Ces formes se caractérisent essentiellement par la nature de leurs éléments (*point de vue géométrique*) et par le mode de mise en position des plans (*point de vue cinématique*). L'examen de ces facteurs permet d'en effectuer un premier classement.

2. Les éléments géométriques qui peuvent entrer dans la constitution des abaques plans sont le *point* (élément sans dimension) et la *ligne* (élément à une dimension).

Nous considérons la ligne comme élément fondamental de toute représentation nomographique plane.

Nous distinguons alors les formes qui ne renferment que des familles de lignes cotées et les formes qui sont caractérisées par la dégénérescence de lignes en points ou par la réduction de systèmes cotés en éléments constants, et nous proposons d'appeler :

Formes complètes les formes dont tous les éléments sont des lignes cotées, à l'exclusion de tout élément dégénéré ou constant;

Formes dégénérées les formes dans lesquelles certaines lignes, cotées ou non, ont dégénéré en points;

Formes dérivées les formes qui contiennent un ou plusieurs éléments constants.

Une même forme peut évidemment être à la fois dégénérée et dérivée, la dégénérescence et la dérivation pouvant porter sur des éléments distincts ou non.

3. Nous abandonnons ainsi les notions de *points à deux cotes* et de *réseau* introduites en Nomographie par Maurice d'Ocagne. Quel que soit le rôle qui lui est dévolu dans l'abaque, nous considérons le réseau comme constitué essentiellement de deux systèmes de lignes cotées. Dans la conception de M. d'Ocagne il serait considéré comme un système de points à deux cotes s'il appartenait, par exemple, à un nomogramme à points alignés.

Les points à deux cotes n'ont qu'une existence fictive. Ce sont des lignes qui, en fait, sont dessinées et utilisées dans les réseaux. C'est pourquoi le point de vue que nous proposons, permettant de formuler les principes du calcul nomographique d'une manière à la fois plus rationnelle et plus générale, nous paraît devoir être adopté.

4. La mise en position des plans est conditionnée par la *nature* des contacts

---

(¹) Séance du 9 juin 1947.

(²) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 181.

et par la *répartition* de ces contacts entre les différents plans. Nous examinerons successivement l'incidence de ces deux facteurs sur la classification.

5. Les contacts utilisés en pratique se rattachent tous à deux types généraux : les contacts *tangentiels* et les contacts *ponctuels*.

Nous adopterons dès lors la terminologie qui est classique dans l'étude des abaques à un et à deux plans et nous désignerons par :

Formes à contacts tangentiels ou d'une manière plus concise *formes tangentielles* les formes dont tous les contacts sont de nature tangentielle;

Formes à contacts ponctuels ou *formes ponctuelles* les formes dont tous les contacts sont ponctuels;

Formes à contacts ponctuels et tangentiels les formes qui comportent à la fois des contacts des deux types.

6. La répartition des contacts conditionne la mise en place proprement dite des plans.

Nous sommes amenés à envisager deux cas : ou bien chaque plan peut être fixé par rapport à l'ensemble des plans mis en place avant lui, ou bien certains plans doivent être groupés préalablement à leur mise en place, les blocs de plans ainsi formés pouvant être mis en position par rapport aux plans qui précèdent.

Nous appellerons :

Formes à plans indépendants les formes dont tous les plans peuvent être fixés individuellement les uns après les autres;

Formes à plans groupés les formes dont certains plans ne peuvent être mis en position que moyennant la formation de groupes au sens ci-dessus.

Un abaque peut présenter à la fois des formes à plans indépendants et des formes à plans groupés. Un tel abaque sera dit *mixte* si, pour la détermination de certaines variables, les groupes ne peuvent être évités. On dira dans ce cas qu'il s'agit de *groupes vrais*, par opposition aux *groupes apparents* qui peuvent être supprimés par une modification adéquate de l'ordre de succession des plans.

7. En connexion avec les conditions d'emploi nous distinguerons, pour les abaques, deux classes qui tiennent compte des possibilités quant aux variables qui peuvent être prises pour inconnues.

Nous appellerons :

Abaques à résolution totale les abaques dans lesquels toutes les variables peuvent être prises pour inconnues;

Abaques à résolution partielle les abaques dans lesquels certaines variables seulement peuvent être déterminées.

Alors que pour les abaques à plan unique ou à deux plans la résolution partielle n'apparaît que dans le cas où il existe des systèmes surabondants, les abaques à plus de deux plans peuvent être à résolution partielle sans comporter de tels systèmes.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'oscillation d'un liquide pesant et visqueux dans un tube en* U. Note [1] de MM. **Jacques Valensi** et **Théodore Vogel**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une Note précédente [2], dont on reprend ici les notations, J. Valensi a donné du présent problème une solution qui admettait *a priori* pour la surface du ménisque une expression de la forme $f(r)e^{i\sigma t}$, avec $\sigma = \omega + i\lambda$. On trouvait alors $f(r) = J_0(2{,}405\xi)$, en adoptant comme conditions aux limites $\dot{z}(R, t) = 0$, $\dot{z}(r, 0) = 0$ et $z(0, 0) = -a_1$. La discussion faisait apparaître comme paramètre de similitude gouvernant le phénomène l'expression $R^2(\omega_p/\nu)$.

MM. J. Pérès et S. Goldstein ayant fait observer que la solution ainsi trouvée était mathématiquement incomplète, les auteurs de la présente Note ont repris l'étude mathématique. L'équation du mouvement est, en coordonnées cylindriques,

$$(1)\qquad \frac{\partial^3 z}{\partial r^2\,\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2 z}{\partial r\,\partial t} - \frac{1}{\nu}\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = \frac{2g}{l\nu}z;$$

sa solution générale devra pouvoir satisfaire à trois conditions aux limites. Si l'on cherche d'abord une solution particulière de la forme $z_n = f_n(r)g_n(t)$, il vient

$$(2)\qquad f''_n + \frac{1}{r}f'_n + \left(\frac{-\frac{1}{\nu}\ddot{g}_n - \frac{2g}{l\nu}g_n}{\dot{g}_n}\right)f_n = 0,$$

relation qui ne peut être vérifiée que si l'expression entre parenthèses est indépendante du temps et réelle, soit k_n^2 ($\gtrless 0$ *a priori*). On en déduit

$$(3)\qquad g_n(t) = e^{-\lambda_n t}\left[A_n \begin{matrix}\cos\\ \text{ch}\end{matrix}|\Omega_n|\,t + B_n \begin{matrix}\sin\\ \text{sh}\end{matrix}|\Omega_n|\,t\right]$$

avec

$$(4)\qquad \lambda_n = \frac{k_n^2\nu}{2},\qquad \Omega_n^2 = \lambda_n^2 - \omega_p^2.$$

Dès lors, $f_n(r) = J_0(k_n r)$ satisfait à (2), et l'on a une solution z_n de (1). Pour avoir une solution générale satisfaisant aux conditions aux limites, on écrira

$$(5)\qquad z = \sum_{n=1}^{\infty} z_n = \sum J_0(k_n r)\,e^{-\lambda_n t}\left[A_n \begin{matrix}\cos\\ \text{ch}\end{matrix}|\Omega_n|\,t + B_n \begin{matrix}\sin\\ \text{sh}\end{matrix}|\Omega_n|\,t\right].$$

Une première condition aux limites est que la vitesse soit nulle sur la paroi ($r = R$); soit $J_0(k_n R) = 0$. Les k_n sont donc réels et égaux à x_n/R, les x_n

---

(1) Séance du 28 mai 1947.

(2) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 446.

étant les zéros de $J_0(x)$. On voit que les $f_n(r)$ forment une suite orthogonale et complète, ce qui justifie le développement de z en série de z_n. 2° La vitesse est nulle en tout r au temps zéro : d'où $B_n = (\lambda_n / |\Omega_n|) A_n$. $\Big($Il faut noter que dans le cas où $|\Omega_n|$ serait très petit, il y aurait lieu de remplacer par t les expressions $\frac{\cos}{\mathrm{ch}} |\Omega_n| t$ et $(1/|\Omega_n|) \frac{\sin}{\mathrm{sh}} |\Omega_n| t\Big)$. 3° Enfin il faut se donner la forme du ménisque au temps zéro; ce sera en première approximation un plan de cote $-a_1$. On en déduit

$$A_n = \frac{-a_1 \int_0^R J_0(k_n r) r\,dr}{\int_0^R J_0^2(k_n r) r\,dr} = \frac{-2a_1}{x_n J_1(x_n)}.$$

Examinant (5), on constate que les Ω_n sont réels à partir d'un rang n tel que $R^2(\omega_p/\nu) < (x_n^2/2)$. Le caractère réel ou imaginaire de la pulsation Ω_n modifiant profondément l'allure du phénomène, il y a lieu de distinguer plusieurs cas :

1° $R^2(\omega_p/\nu) < (x_1^2/2)$ ou 2,89 : tous les termes sont apériodiques.

2° $2,89 < R^2(\omega_p/\nu) < 15,2$: le premier terme seul est oscillant. Dans les suivants, les $g_n(t)$ se réduisent à $e^{-(\lambda_n - \Omega_n)t}$. Si l'on considère, pour permettre une vérification expérimentale directe, la cote du centre du ménisque à son premier maximum,

$$z(0, T) \neq A_1 e^{-\lambda_1 T} + \left[\sum_2^m A_n (e^{-(\lambda_n - \Omega_n)T} - 1) - a_1 - A_1 \right],$$

m étant le rang (de l'ordre de 20) à partir duquel les exponentielles sont pratiquement égales à 1, le calcul numérique montre que le crochet est négligeable dès que $R^2(\omega_p/\nu) > 6$; de sorte qu'entre 6 et 15, le décrément est pratiquement égal à λ_1. Ce résultat, conforme aux Notes précédentes [2] [3], est bien confirmé par les expériences de Menneret, pour lesquelles on a calculé les valeurs de $R(\sqrt{2\lambda_{\exp}/\nu})$: celles-ci sont bien, dans l'intervalle considéré, constantes et voisines de la valeur théorique $x_1 = 2,405$ obtenue en remplaçant $\lambda_{\exp}$ par λ_1 [3].

3° $R^2(\omega_p/\nu) > 15,2$. Il apparaît un deuxième terme périodique, d'abord négligeable devant le premier, et qui croît avec le paramètre. De même, un 3e terme périodique apparaît pour $R^2(\omega_p/\nu) = 37,44$ et reste longtemps négligeable devant les deux premiers. Pour $R^2(\omega_p/\nu) = 69$, seuls ces deux premiers termes entrent en ligne de compte, et la demi-méridienne du ménisque présente un point d'inflexion. Si l'on admet avec Lord Rayleigh que ce soit là un critère d'instabilité, l'apparition de la turbulence postulée par Menneret

---

[3] *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 532.

serait ainsi justifiée. Enfin lorsque le paramètre croît indéfiniment, la solution tend vers celle valable pour un fluide parfait. Tous les termes oscillent à la pulsation ω_p avec un amortissement négligeable, et le ménisque reste plan. L'observation des formes réelles des ménisques permettra de vérifier la validité de ces conclusions.

ASTRONOMIE. — *Méthode simple et rapide de détermination de la distance géocentrique dans les calculs des orbites paraboliques.* Note [1] de M. **Benjamin de Jekhowsky**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Dans le problème de la détermination de l'orbite parabolique d'une comète par la méthode Lagrange-Andoyer, soit originale, soit modifiée par nous [2], et lorsqu'il s'agit d'obtenir la distance géocentrique ρ de l'astre à l'époque du milieu, on est amené aux deux équations simultanées suivantes

$$(1)\qquad \begin{cases} P'_1\rho^2+P'_2\rho+P'_3=2r^{-1},\\ \rho^2+2S\rho+R^2=r^2,\end{cases}$$

que l'on résout par des approximations successives.

En partant d'une valeur arbitraire de ρ et en appliquant la méthode d'approximations successives de Newton, on est toujours dans l'obligation de faire plusieurs approximations en calculant le système (1) et la dérivée correspondante. Il y a donc intérêt à avoir dès le début des calculs, une valeur de ρ très proche de sa valeur exacte, ceci avec le minimum de calculs provisoires.

La méthode que nous proposons ici répond à cette question. Elle permet, avec le minimum de calculs de trouver cette valeur de ρ, puis avec une seule approximation s'il s'agit d'un calcul à cinq décimales, ou deux, trois approximations au maximum s'il s'agit d'un calcul à sept décimales, de trouver sa valeur exacte.

En effet, en désignant comme d'habitude un nombre par son logarithme placé entre crochets, prenons, d'une part, d'après la première équation (1)

$$(2)\qquad [\rho_1]=-\{[P'_2]-[P'_1]\},\qquad [r_1]=[0,3010300]-[P'_3].$$

La seconde équation (1) donne alors

$$(3)\qquad [r_{(1)}]=f([\rho_1]).$$

D'autre part, d'après la seconde équation du même système, prenons

$$(4)\qquad [\rho_2]=-[2S],\qquad [r_{(2)}]=[R],$$

(1) Séance du 28 mai 1947.

(2) *Comptes rendus*, **219**, 1944, pp. 605-607; **222**, 1946, pp. 783-785; *Journal des Observateurs*, **28**, n°s 7 et 8, 1946, pp. 64-74.

alors la première donnera

$$(5)\qquad [r_2]=f([\rho_2]).$$

Les six valeurs (2), (3), (4), (5), trouvées ainsi sans difficulté, en posant

$$\Delta[\rho_{2,1}]=[\rho_2]-[\rho_1],\qquad \Delta[r_{1,(1)}]=[r_1]-[r_{(1)}],\qquad \Delta[r_{2,(2)}]=[r_2]-[r_{(2)}],$$

donnent, par une des deux formules,

$$(6)\qquad \begin{cases} \Delta[\rho_1]=\Delta[\rho_{2,1}]\{1-(\Delta[r_{2,(2)}]:\Delta[r_{1,(1)}])\}^{-1} \\ \Delta[\rho_2]=\Delta[\rho_{2,1}]\{\Delta[r_{1,(1)}]:\Delta[r_{2,(2)}]-1\}^{-1}; \end{cases}$$

de sorte que

$$(7)\qquad [\rho_3]=[\rho_1]+\Delta[\rho_1]=[\rho_2]+\Delta[\rho_2].$$

Les premières relations (2) et (4) permettent d'écrire

$$[P'_1]-[P'_2]+[\rho_2]=[2S]-[\rho_1],$$

d'où, en ajoutant à chaque membre la somme $[\rho_1]+[\rho_2]$, il vient

$$(8)\qquad [P'_1\rho_1^2]-[P'_2\rho_1]=[2S\rho_2]-[\rho_2^2]=\varpi.$$

Cette relation montre que, la différence des logarithmes des deux premiers termes des équations (1) étant la même, connaissant donc leur somme algébrique pour avoir la même somme des deux premiers termes de la seconde équation, il suffit au plus grand d'entre eux, en valeur absolue, d'ajouter algébriquement le même nombre pris dans les Tables des logarithmes d'addition et de soustraction avec ϖ comme argument et vice versa.

Les calculs provisoires se trouvent ainsi raccourcis. On a de plus

$$\varpi=[\rho_{2,1}];$$

de même, les relations (6) se prêtent à un calcul facile et le facteur en parenthèses, suivant le rapport qui y intervient, peut être pris directement dans les Tables.

Voici un exemple. Comète 1943 (V-Gent-Peltier-Daimica)

$$[P'_1]=[1,3055614];\qquad [P'_2]=[0,8744049_n];\qquad [P'_3]=[0,0143971];$$
$$[2S]=[\bar{1},8199421_n];\qquad [R^2]=[\bar{1},9856720].$$

Sans difficulté on trouve ainsi

$$[\rho_1]=[\bar{1},5688435];\qquad [r_1]=[0,2866329];\qquad [r_{(1)}]=[\bar{1},9672661];$$
$$[\rho_2]=[\bar{1},8199421];\qquad [r_2]=[\bar{1},6102864];\qquad [r_{(2)}]=[\bar{1},9928360].$$

Les formules (6) et (7) donnent alors une valeur de $[\rho]$ très proche de la valeur exacte.

$$[\rho_3]=[\bar{1},5688435]+0,1142480=[\bar{1},8199421]-0,1368506=[\bar{1},6830915]$$

et, avec une approximation seulement, on obtient la valeur définitive

$$[\rho_4] = [\bar{1},8199421] - 0,1361052 = [\bar{1},6830915] + 0,0007454 = [\bar{1},6838369].$$

L'avantage de la méthode apparaît ainsi clairement, étant donné qu'en partant de la même valeur de $[\rho_1]$ et en appliquant la méthode de Newton, cinq approximations seraient nécessaires, en calculant chaque fois, d'après le système (1), la fonction

$$f(\rho_n) = 2^{-1}(P'_1\rho_n^2 + P'_2\rho_n + P'_3) - r_{(n)}^{-1}$$

et la dérivée correspondante

$$f'(\rho_n) = P'_1\rho_n + 2^{-1}P'_2 + (\rho_n + S)r_{(n)}^{-3}.$$

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur la prévision des taches solaires.* Note de M. **Marcel Mayot**, présentée par M. Charles Maurain.

Je me propose de chercher les valeurs probables des nombres pondérés mensuels de Wolf qui caractérisent l'activité des taches solaires.

Pour cela, je suppose qu'il existe entre plusieurs valeurs observées consécutives y_i des relations de récurrence linéaires à coefficients constants de la forme

$$\begin{aligned} y_n &= a_1 y_{n-1} + a_2 y_{n-2} + \ldots + a_n y_0 + \varepsilon_n, \\ y_{n+1} &= a_1 y_n + a_2 y_{n-1} + \ldots + a_n y_1 + \varepsilon_{n+1}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ y_N &= a_1 y_{N-1} + a_2 y_{N-2} + \ldots + a_n y_{N-n} + \varepsilon_N, \end{aligned}$$

dans lesquelles le terme complémentaire ε_i représente une valeur aléatoire dépendant des erreurs d'observation et aussi de l'écart entre la loi vraie de variation inconnue et la formule supposée.

Si les relations précédentes étaient vérifiées avec $\varepsilon_i = 0$, la fonction $y(t)$ pourrait être exprimée par une somme de fonctions entières, exponentielles ou trigonométriques.

Je détermine les coefficients $a_1, a_2, \ldots, a_n$ par la condition des moindres carrés

$$E = \sum_n^N \varepsilon_i^2 \text{ minimum.}$$

J'étudie systématiquement la variation de

$$e^2 = \frac{E}{N - n + 1},$$

avec le nombre de paramètres n, le nombre de valeurs utilisées N et l'intervalle entre deux valeurs consécutives (1, 2, 3, ..., 12 mois). Enfin, j'étudie

a posteriori la loi de répartition des ε_i qui est sensiblement une loi de Gauss (au moins pour un intervalle de 60 ans).

Les relations précédentes permettent de calculer un an à l'avance des valeurs probables de y_i.

Entre 1884 et 1946, j'ai obtenu les relations numériques

$$y_{11} = 1,31\,y_{10} - 0,71\,y_9 + 0,19\,y_8 - 0,07\,y_7 + 0,12\,y_3 - 0,07\,y_2 + 0,25\,y_1.$$

L'écart quadratique moyen est voisin de $e = 10$.

J'ai cherché de même des relations de la forme

$$\begin{aligned} y_{n+1} &= b_1 y_{n-1} + b_2 y_{n-2} + \ldots + b_n y_0 + \varepsilon_{n+1}, \\ y_{n+2} &= b_1 y_n + b_2 y_{n-1} + \ldots + b_n y_1 + \varepsilon_{n+2}, \\ y_{\mathrm{N}} &= b_1 y_{\mathrm{N}-2} + b_2 y_{\mathrm{N}-3} + \ldots + b_n y_{\mathrm{N}-n+1} + \varepsilon_{\mathrm{N}}. \end{aligned}$$

Ces relations permettent d'obtenir des valeurs probables deux ans à l'avance : j'ai utilisé la relation

$$y_{11} = 1,11\,y_9 - 0,79\,y_8 + 0,18\,y_7 - 0,09\,y_6 - 0,10\,y_5 + 0,21\,y_4 + 0,03\,y_3 - 0,09\,y_2 + 0,55\,y_1.$$

L'écart quadratique moyen est voisin de $e' = 15$.

On obtient pour 1948 (deux ans à l'avance) les valeurs probables suivantes :

Janvier	111	Mai	130	Septembre	145
Février	121	Juin	138	Octobre	149
Mars	125	Juillet	145	Novembre	152
Avril	126	Août	146	Décembre	153

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de A. Gleissberg (¹) qui annonce une probabilité de 0,95 pour que le prochain maximum ait lieu avant mai 1948, et de M. Waldmeier (²) qui indique comme valeur et date probables du prochain maximum,

$$R_M = 139, \qquad T_M = 1947,6.$$

Les relations précédentes ne correspondent pas à des fonctions presque périodiques de la forme

$$y(t) = \sum_i A_i \sin(a_i t + \varphi_i).$$

On peut s'imposer *a priori* cette forme et chercher les relations de récurrence correspondantes. Les résultats obtenus avec la relation

$$y_9 = y_0 + 1,09(y_8 - y_1) - 0,43(y_7 - y_2) - 0,16(y_6 - y_3) + 0,31(y_5 - y_4)$$

donnent pour dispersion $e'' = 12$ (un an à l'avance).

(¹) *Astrophysical Journal*, **100**, 1944, p. 114.

(²) *Terrestrial Magnetisme and atmospheric Electricity*, **51**, 1946, p. 270.

Cette relation correspondrait aux périodes suivantes (en années) :

$$P_1 = 10{,}9, \quad P_2 = 2{,}3, \quad P_3 = 3{,}4, \quad P_4 = 5{,}6,$$

mais on peut trouver d'autres relations donnant une valeur peu différente de $e'' = 12$ et correspondant à des périodes assez différentes.

Lorsque le nombre N d'observations utilisées devient suffisamment grand, les relations de récurrence de la première forme correspondent automatiquement à des fonctions presque périodiques (3).

Remarques sur la Note précédente,
par M. Charles Maurain.

L'activité solaire, dont les taches sont une manifestation, intervient dans divers phénomènes terrestres, en particulier dans l'état électrique de la haute atmosphère et dans la variation diurne des éléments magnétiques. Une prévision approximative des caractères numériques de cette activité permet ainsi des prévisions relatives à la transmission des signaux radioélectriques et à la variation diurne de la déclinaison magnétique (laquelle intervient comme correction dans les évaluations de la déclinaison correspondant à des heures déterminées).

C'est ce qui a conduit à rechercher les meilleures conditions d'une prévision approximative de l'activité solaire. Il s'agit d'une opération de caractère purement empirique; son intérêt actuel provient des applications qu'on en peut faire, mais il est possible que la comparaison des résultats obtenus par diverses méthodes avec ceux déduits ensuite des observations, apporte une contribution à l'étude de la nature et du mécanisme des phénomènes d'activité solaire.

ALLOTROPIE. — *L'allotropie du fer et celle de l'hélium.*
Note (1) de M. Carl Benedicks, présentée par M. Albert Portevin.

1. Une analyse des transformations allotropiques possibles des éléments (2) a fait relever deux points d'intérêt spécial : 1° Les transformations se font en partie d'une manière continue. La contraction continue du fer s'opérant de 770°C. à 900°C. (domaine *beta* d'*Osmond*), dépend de ce que la transformation alpha → gamma se fait en partie d'une manière continue; dans un tel domaine, il n'y a qu'une phase. Dans le cas limite, *type IV*, la transformation se fait entièrement de manière continue, et il n'y a pas de température où deux phases coexistent. 2° L'allotropie dépend d'un changement intérieur de l'atome. Ainsi, le ferro-magnétisme du fer alpha et le paramagnétisme du fer gamma

---

(3) M. Mayot, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 125.

(1) Séance du 9 juin 1947.

(2) C. Benedicks, *Journal Iron Steel Institute*, **86**, 1912, p. 242; **89**, 1914, p. 407.

doivent être rapportés à des états différents des atomes. A cause de la complexité de l'atome Fe, il n'est pas possible à présent d'indiquer la nature de ce changement intérieur.

2. Par les belles recherches du laboratoire de Leyde, on sait que l'hélium possède une transformation allotropique, désignée comme *point* λ, et s'opérant dans un intervalle de 2°,4 K. à (disons) 1°,6 K.; la chaleur spécifique possède un maximum marqué à 2°,19 K. ([3]). On est d'accord qu'il n'y a pas de température où deux phases coexistent. Le He liquide, stable au-dessus de l'intervalle λ, est désigné comme HeI. HeII, l'état des températures inférieures est caractérisé par un grand nombre de propriétés paradoxales, restées inexpliquées jusqu'ici.

Il est évident que cette transformation du He appartient au *type IV*.

3. Pour ce qui est du changement atomique intérieur dans ce cas, les choses sont d'une remarquable simplicité. Dans l'état actuel de la science, il n'y a que deux changements intérieurs possibles :

1° L'atome He perd un électron;

2° L'atome He perd deux électrons.

Le seul changement possible est donc que dans l'intervalle λ l'*atome* He *subit une ionisation*, complète ou partielle. En d'autres termes, HeII doit être constitué, complètement ou partiellement, par des *particules* α.

Tout d'abord, cette conclusion logique paraît bien paradoxale. La tension d'ionisation est de 20,4 volts; donc, l'énergie d'ionisation ne pourra pas être attribuée à l'agitation thermique, minimale à ces températures basses. Or, il en est tout autrement si l'on considère que le He se trouve en contact avec une paroi solide, comme le verre. L'électrisation de contact, ou de friction, donne facilement des tensions de l'ordre de 100 volts. Un mouvement faible pourra donc causer une ionisation des atomes He. On n'a qu'à admettre que les électrons ont, à ces basses températures, une *affinité* plus grande pour les atomes de la paroi que pour le noyau He. Il a été démontré par *Richardson*, *Soddy* et *Henderson*, et confirmé par *Rutherford* ([4]), que les atomes He ont, à la température ambiante, une grande tendance de perdre des électrons, par collision avec d'autres atomes.

Notre conclusion est donc bien moins paradoxale qu'on ne le croirait.

4. La conséquence la plus immédiate est la présence dans HeII de *forces répulsives*. Ces forces répulsives, combinées aux forces attractives des noyaux (forces newtoniennes), causeront dans HeII un réseau tétraèdrique. HeII pourra être considéré comme un gaz anisotrope.

La propriété la plus surprenante de HeII, la *suprafluidité*, s'explique par la présence des forces répulsives : la viscosité du gaz anisotrope doit sensiblement être zéro.

([3]) Voir W. H. Keesom, *Helium*, Amsterdam, 1942.

([4]) *Rutherford*, New-York, 1939, pp. 146, 293.

5. L'énorme *conductibilité calorique* est expliquée, selon la théorie cinétique des gaz, par la petite masse des noyaux et par leurs dimensions minimales qui donneront des libres parcours énormes.

La conductibilité calorique, la suprafluidité, *l'effet Fountain* et *l'effet méchano-calorique* forment un groupe cohérent de propriétés, si l'on considère qu'un nombre de noyaux mis en mouvement pourront être considérés, ou déterminés expérimentalement, A, comme énergie cinétique (chaleur, augmentation de température), ou B, comme un transport de matière en mouvement.

L'effet si surprenant de l'ascension du HeII le long des parois, formant une *couche Rollin*, est une conséquence directe de l'ionisation admise. En effet, dans la paroi en contact avec le HeII, les électrons auront une tendance de se propager vers le haut, ce qui est facilité par une conductibilité même faible de la paroi. L'*effet Kamerlingh Onnes* en résulte immédiatement.

La *résistance électrique* sera bien grande, comme on l'a constaté, puisqu'il la n'y a pas d'électrons dans le HeII.

Toutes les propriétés étonnantes, si bien décrites par W. H. Keesom (5), paraissent être bien élucidées par l'hypothèse de l'ionisation; elle est donc entièrement plausible. Un nombre de problèmes expérimentaux en résultent.

Comme l'a fait remarquer M. Keesom, une idée toute nouvelle est indispensable afin d'expliquer le grand nombre de propriétés étranges, et tout spécialement le rôle exercé par la paroi. L'idée de l'ionisation paraît bien satisfaire à cette condition de nouveauté.

ÉLECTRICITÉ. — *Réalisation d'un système d'alimentation à courant constant.* Note (1) de M. **Alain Godefroy**, présentée par M. Jean Cabannes.

On se propose de réaliser la stabilisation d'une source de courant continu ou alternatif, alimentée par le secteur. On utilise pour cela le fait que la résistivité d'un fil de tungstène varie avec la température, de telle sorte que la résistance r du filament d'une lampe d'éclairage ordinaire croît linéairement avec l'intensité i du courant qui la parcourt (2); la courbe représentant les variations de r en fonction de i pour une lampe d'éclairage de cadran, dont la tension nominale est de 6,3 V et le courant normal de 0,3 A, est rectiligne pour les valeurs de i comprises entre 170 et 300 mA; on fera fonctionner la lampe avec un courant moyen de 250 mA afin d'éviter le vieillissement de son filament.

---

(5) *Loc. cit.*

(1) Séance du 9 juin 1947.

(2) Le fait que la résistivité d'un fil de nickel varie avec la température a été récemment utilisé par L. Le Blan dans la réalisation d'un stabilisateur basé sur un principe différent (*Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 643).

Le régulateur proposé utilise deux de ces résistances montées en pont ([3]) suivant le schéma 1. Afin de simplifier nos premiers essais, nous avons donné

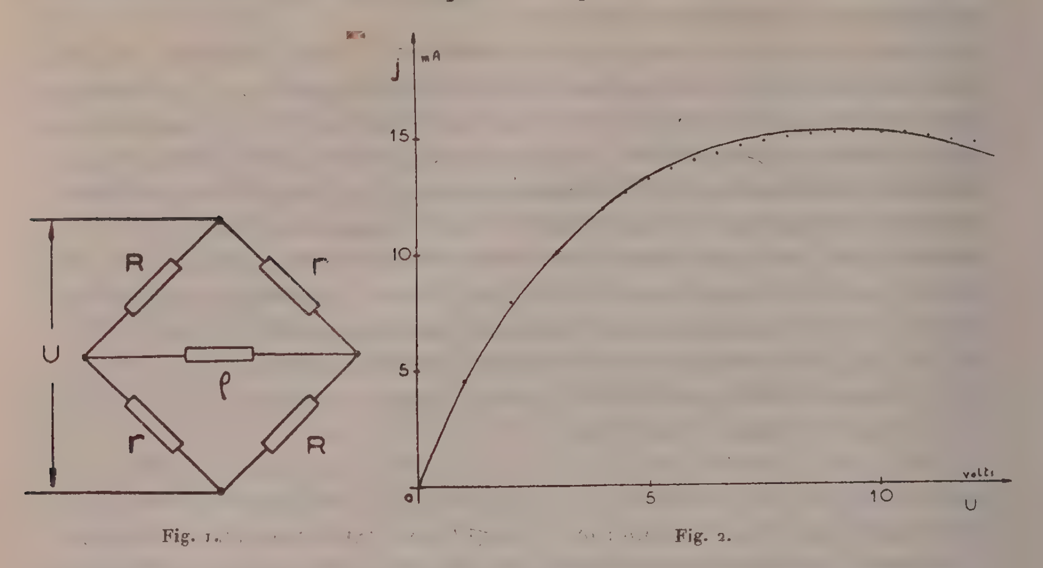


Fig. 1. Fig. 2.

même valeur aux deux résistances R, qui sont des résistances normales en constantan; les deux résistances r sont en tungstène, jouissant de la propriété énoncée plus haut, et ont été choisies identiques dans un lot de lampes provenant d'une même série de fabrication; ρ, résistance d'utilisation, est également normale.

Nous désignerons en outre par U, la tension d'alimentation du pont; j le courant d'utilisation; i le courant parcourant r.

Dans le domaine d'utilisation fixé, il est possible d'exprimer r en fonction de i, avec une précision suffisante, grâce à la relation linéaire

(1) $$r = a + bi,$$

où a et b sont les constantes caractéristiques de la lampe utilisée.

En fonction du courant i parcourant les deux résistances régulatrices, la tension d'alimentation U et le courant d'utilisation j ont pour expression

(2) $$U = \frac{R\rho + (a + bi)(\rho + 2R)}{R + \rho} i.$$

(3) $$j = \frac{R - (a + bi)}{R + \rho} i,$$

Ces deux relations permettent de construire la courbe $j = f(U)$ qui repré-

([3]) Hinz et Kallman, *Applications des circuits à éléments non linéaires* (*Électronics*, août 1946).

sente la caractéristique du régulateur de courant, en fonction de la tension d'alimentation.

Dans l'exemple ci-dessus, $a = 2$ et $b = 60$. Les résistances fixes du pont ayant pour valeur $R = 24{,}8\,\Omega$ et la résistance de la diagonale étant de $166\,\Omega$, le courant d'utilisation est de 15 mA. La courbe 2 a été calculée dans ces conditions, à partir des relations (2) et (3). Les points marqués, qui représentent les résultats expérimentaux, se placent par rapport à la courbe théorique d'une façon satisfaisante.

La courbe $j = f(U)$ passe par un maximum au point de coordonnées

$$U_m = \frac{R(3\rho + 2R) + (\rho + 2R)a.(R - a)}{4b(R + \rho)}, \tag{4}$$

$$j_m = \frac{(R - a)^2}{4b(R + \rho)}, \tag{5}$$

représentant les valeurs moyennes de la tension d'alimentation et du courant d'utilisation au voisinage du point de fonctionnement du régulateur.

Lorsque la tension d'alimentation U_m varie de la quantité ΔU au voisinage du point de fonctionnement, il en résulte pour les courants i_m et j_m, des variations Δi et Δj telles que

$$\Delta j = -\frac{b}{R + \rho}(\Delta i)^2, \tag{6}$$

$$\Delta U = 2Ri + \frac{b(2R + \rho)}{R + \rho}(\Delta i)^2. \tag{7}$$

Ces relations permettent de calculer le rapport $\Delta j/\Delta U$, ou taux de régulation du système autour de son point de fonctionnement.

Dans le cas précédemment choisi, le calcul montre qu'il est inférieur à 1 % lorsque ΔU ne dépasse pas 10 %.

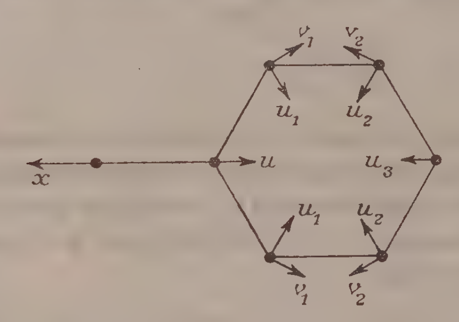
Un tel régulateur est utilisable en courant continu ou en courant alternatif pourvu que la période de celui-ci soit faible devant la constante de temps thermique du filament de tungstène.

Lorsque l'alimentation se fait sur secteur par l'intermédiaire d'un régulateur statique, on ne peut constater aucune variation de ce courant supérieure au millième lorsque la tension ne varie pas au moins de 50 %.

Bien entendu le présent dispositif ne permet pas d'éliminer les variations instantanées du secteur, de faible durée par rapport à la constante de temps thermique du filament; elles se traduisent par des variations brusques du courant d'utilisation qui s'annulent quelques dixièmes de seconde après l'impulsion, quand le filament a atteint sa température d'équilibre.

SPECTROSCOPIE. — *Détermination de la constante de liaison* C_6H_5 — X *dans les dérivés benzéniques monosubstitués.* Note [1] de MM. **Jean Barriol** et **Claude Cherrier**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous nous sommes proposé de déterminer la constante de liaison C_{Ar} — X des dérivés monosubstitués du benzène à partir des données du spectre de diffusion. Parmi les raies polarisées de ce spectre, il en est une que l'on rapporte habituellement à la vibration de valence C_{Ar} — X, et qui correspond à un mouvement plan. Les équations de ce mouvement seront écrites avec les notations de la figure. L'énergie potentielle de déformation sera évaluée



comme somme de trois termes, le premier provenant de la variation de longueur C — X, le second, de la variation de longueur des liaisons C — C du noyau et le dernier, de la variation des angles de valence du noyau. Ces trois termes ont respectivement pour valeur :

$$2U_1 = F(u+x)^2,$$

$$2U_2 = \frac{1}{2}f\{[u+u_1-v_1\sqrt{3}]^2+[u_1+u_2+(v_1+v_2)\sqrt{3}]^2+[u_2+u_3-v_2\sqrt{3}]^2\},$$

$$2U_3 = D\Big\{[(u-u_1)\sqrt{3}-v_1]^2+\frac{1}{2}[(2u_1-u-u_2)\sqrt{3}+v_2]^2 + \frac{1}{2}[(2u_2-u_1-u_3)\sqrt{3}+v_1]^2+[(u_3-u_2)\sqrt{3}-v_2]^2\Big\}.$$

L'énergie cinétique totale s'écrira, en désignant par M la masse du substituant X, μ celle de l'atome de carbone qui lui est lié et m celle des cinq autres CH du noyau, considérés comme se déplaçant en bloc

$$2T = M\dot{x}^2+\mu\dot{u}^2+m[\dot{u}_3^2+2(\dot{u}_1^2+\dot{u}_2^2+\dot{v}_1^2+\dot{v}_2^2)].$$

Il en résulte les équations du mouvement que nous mettrons sous une forme particulièrement simple en introduisant les variables

$$u_1+u_2=\xi_1,\quad u_1-u_2=\xi_2,\quad v_1+v_2=\eta_1,\quad v_1-v_2=\eta_2.$$

---

[1] Séance du 9 juin 1947.

Nous écrirons ces équations, en posant $K = (m\omega^2/f)$, $\varepsilon = (D/f)$,

$$(1)\qquad (4K - 3 - 9\varepsilon)\xi_1 = (1 - 9\varepsilon)(u + u_3) + (1 + 3\varepsilon)\sqrt{3}\,\eta_1,$$

$$(2)\qquad (4K - 9 - 3\varepsilon)\eta_1 = -\sqrt{3}(1 + 3\varepsilon)(u + u_3) + \sqrt{3}(1 + 3\varepsilon)\xi_1,$$

$$(3)\qquad (4K - 1 - 33\varepsilon)\xi_2 = (1 - 15\varepsilon)(u - u_3) - \sqrt{3}(1 + \varepsilon)\eta_2,$$

$$(4)\qquad (4K - 3 - 3\varepsilon)\eta_2 = -\sqrt{3}(1 + \varepsilon)(u - u_3) - \sqrt{3}(1 + \varepsilon)\xi_2,$$

$$(5)\qquad 2Ku_3 = u_2 + u_3 - v_2\sqrt{3} + \varepsilon\sqrt{3}\left[(u_1 + 3u_3 - 4u_2)\sqrt{3} - v_1 - 2v_2\right],$$

$$(6)\qquad 2\frac{\mu\omega^2}{f}u = 2\frac{F}{f}(u + x) + u_1 + u - v_1\sqrt{3} + \varepsilon\sqrt{3}\left[(u_2 + 3u - 4u_1)\sqrt{3} - v_2 - 2v_1\right],$$

$$(7)\qquad M\frac{\omega^2}{f}x = \frac{F}{f}(u + x).$$

Dès lors, les calculs se présentent sous la forme suivante : les constantes f et ε étant supposées connues, on se propose d'étudier la configuration de la vibration correspondant à la raie de diffusion donnée par l'expérience et attribuée à la vibration C — X. C'est ainsi que dans le cas du toluène, nous sommes partis de la raie $785\,\mathrm{cm}^{-1}$ polarisée, en accord avec les attributions de K. W. H. Kohlrausch [2]. Nous avons admis les valeurs $f = 7{,}6.10^5$ C.G.S. et $\varepsilon = 0{,}085$. On prend $u_3 = 1$; les équations (1) et (2) permettent alors de calculer numériquement ξ_1 et η_1 en fonction de u et de même pour ξ_2, η_2 à partir de (3) et (4). On obtient ainsi u_1, u_2, v_1, v_2 comme fonctions linéaires de u. La relation (5) permet alors de calculer u, et il reste deux équations à deux inconnues (6) et (7) pour obtenir x et F. Dans le cas du toluène, il vient :

$$u = 0{,}27;\quad u_1 = -0{,}54;\quad u_2 = -1{,}59;\quad v_1 = 0{,}97;\quad v_2 = 0{,}14;$$
$$x = 1{,}52;\quad u_3 = 1\quad \text{d'où}\quad F = 4{,}70.10^5\ \text{C. G. S.}$$

L'accumulation des erreurs au cours du calcul peut être évitée, en remarquant [3] que la quantité $\omega^2 = (U/T')$, où U est l'énergie potentielle et T' l'expression de l'énergie cinétique dans laquelle les vitesses $\dot{u}$, ... ont été remplacées par les coordonnées elles-mêmes, doit être stationnaire lors d'une variation de la configuration de la vibration. La valeur obtenue par ce moyen doit être préférée à la précédente. Dans le cas traité, il vient $F = 4{,}85.10^5$; l'accord entre les deux valeurs est une preuve de l'exactitude des calculs.

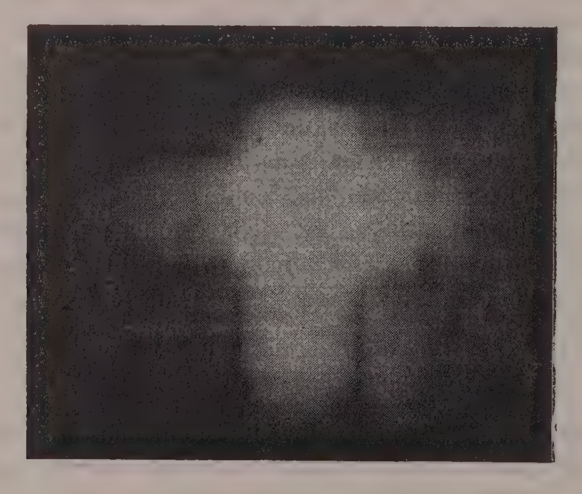
Dans le cas traité, l'énergie potentielle se décompose comme suit : U_1, 29 % ; U_2, 32 % ; U_3, 39 %. La liaison C—X n'intervient donc que pour 29 % dans l'énergie totale de déformation, ce qui est faible et ne permet pas d'espérer une grande précision dans le calcul de F. Ce calcul permet d'apprécier la part importante que l'ensemble de la molécule prend à la vibration considérée comme vibration de valence C—X.

---

(2) *Ramanspektren*, Leipzig, 1943, VI, p. 363.
(3) J. Barriol, *Thèse*, Paris, 1946, p. 105.

RAYONS X. — *Répartition non homogène de l'intensité du faisceau de rayons* X *obtenus avec les tubes de radiothérapie*. Note [1] de M. **Jean-Antoine Reboul**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous étant proposé d'étudier de façon simple les courbes isodoses obtenues avec les tubes de radiothérapie trouvés dans le commerce, nous avons préparé des émulsions spéciales très lentes; notre but était de pouvoir soumettre ces plaques au rayonnement de tubes à débit assez important (20 à 30 rœntgens/minute) pendant un temps suffisamment long (10 minutes). Les expériences ont montré incidemment un phénomène curieux. Au lieu d'obtenir sur une plaque placée perpendiculairement au rayon normal une opacité homogène, nous avons obtenu l'impression représentée sur la figure. On a une croix



lumineuse centrale, assez intense, dont chacune des branches affecte la forme d'une longue-vue. En outre, il existe des franges alternativement brillantes et sombres tout à fait analogues à des franges de diffraction. Il s'agit là d'un double phénomène, dû à deux ordres de faits fondamentalement différents.

1° *Croix centrale*. — C'est un phénomène de pénombre, analogue à ceux étudiés par G. Sagnac il y a une cinquantaine d'années (*J. Phys.*, 3, VI, p. 169 et 3, VII, p. 28). Les tubes comportent un diaphragme intérieur, et, en outre, on localise le faisceau suivant le champ à irradier par un localisateur conique comportant également un diaphragme rectangulaire au plomb. On peut vérifier aisément que, si on augmente l'ouverture de ce second diaphragme, le phénomène de la croix centrale disparaît. On peut, en outre, calculer les dimensions de cette croix d'après les données géométriques du problème.

---

(1) Séance du 28 mai 1947.

Ce phénomène résulte donc d'un vice de construction des tubes de radiothérapie; il est extrêmement important. En effet, le rapport des opacités, donc des énergies X sur la croix et en dehors, peut être de 10 à 1. Il s'ensuit que l'irradiation de certaines tumeurs est complètement non homogène, certaines zones de la tumeur pouvant recevoir des doses stérilisantes, et les points voisins des doses dix fois plus faibles, donc insuffisantes. Ce phénomène se verra surtout avec les champs de petite dimension et les localisateurs coniques. C'est le cas des irradiations de tumeurs du larynx; comme, en outre, ces tumeurs ne sont pas extérieurement visibles, et qu'elles sont de petites dimensions et que le centrage est forcément imparfait, il faut peut-être voir là la cause des échecs fréquents de la radiothérapie sur les cancers du larynx.

Bien entendu, ce phénomène dépend essentiellement de la construction des tubes, et il ne s'observera pas pour certains appareils.

2° *Franges.* — Nous avons pu vérifier que ce phénomène provient des plaques spéciales que nous avons utilisées. Il ne se retrouve pas avec des plaques ordinaires. Nos plaques sont très pauvres en gélatine et très riches en halogénures d'argent (puisque extrêmement peu sensibles). Les franges observées semblent dues à un phénomène de diffraction des rayons X secondaires mous excités par le faisceau primaire dur (200 kV) frappant les parois du localisateur. Ce sont les petits cristaux d'halogénure d'argent qui jouent le même rôle que celui joué par les cristaux dans la diffraction des rayons X. Ce phénomène est également intéressant, car il fournit un moyen simple d'obtenir des diagrammes de Laue avec des substances pulvérisées.

RAYONS X. — *Tube à rayons X à foyer linéaire de grande brillance.* Note [1] de M. **Maurice Poittevin**, présentée par M. Charles Mauguin.

Il est possible d'obtenir un foyer linéaire de très grande brillance avec une cathode ayant la forme d'une portion de cylindre et une anticathode plane disposée près de son axe (*fig.* 1).

Au voisinage du plan de symétrie des électrodes, les lignes de force sont sensiblement des arcs de circonférence dont la courbure moyenne est proportionnelle à la distance d qui sépare leur origine M de ce plan.

Pour chaque point M de la cathode, il existe une valeur de D pour laquelle les électrons partant de ce point arrivent sur l'anticathode au point Y. Pour que le foyer ait une dimension théoriquement nulle, il faut que, pour cette distance D, tous les électrons émis entre X et M convergent en Y. Il suffit, pour cela, que la déviation de chaque trajectoire par rapport à la tangente à son origine soit proportionnelle à d, c'est-à-dire que

$$\int_{D+R}^{0} \frac{K_1 H \sin\alpha}{\rho^2} L \, dL = K_2 d,$$

[1] Séance du 9 juin 1947.

où H = champ électrique; v = vitesse de l'électron; α = angle de la vitesse et du champ; L = distance restant à parcourir pour atteindre l'anticathode.

Cette condition est satisfaite si d est assez petit.

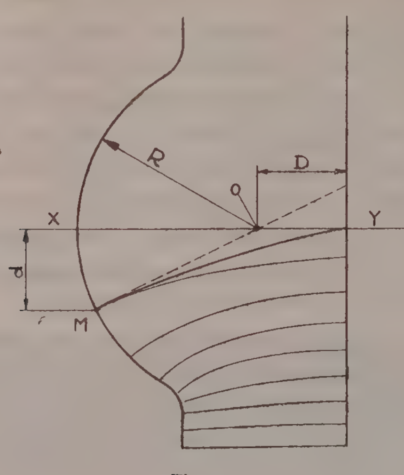


Fig. 1.

Un tube a été réalisé d'après ce principe suivant la disposition de la figure 2. Un filament courbe est placé dans une gorge creusée dans une pièce de

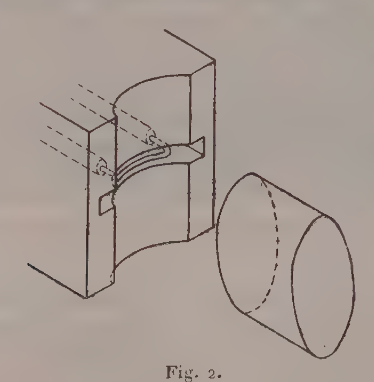


Fig. 2.

concentration semi-cylindrique. Les extrémités de ce filament sont refroidies par les tiges qui le supportent, de sorte que seule sa partie centrale correctement incurvée peut émettre des électrons.

Le foyer de ce tube a $2^{mm},5$ de longueur. Sa largeur est difficile à mesurer par les moyens actuels dont la précision est insuffisante. Des mesures effectuées dans des conditions différentes ont donné respectivement $0^{mm},04$, $0^{mm},06$ et $0^{mm},1$.

Ce foyer supporte 300 watts, c'est-à-dire que si l'on admet la largeur de $0^{mm},1$, sa brillance réelle est de 1200 watts par millimètre carré et sa brillance

apparente de 30 kilowatts par millimètre carré lorsque ses dimensions apparentes sont celles d'un carré de $0^{mm},1$ de côté.

Avec ce tube, des diagrammes de très grande finesse ont été obtenus dans des temps de pose très courts au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris (Service de Mlle Cauchois).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rigidité des solutions macromoléculaires.* Note [1] de M. **Yvon Conseiller**, transmise par M. Jacques Duclaux.

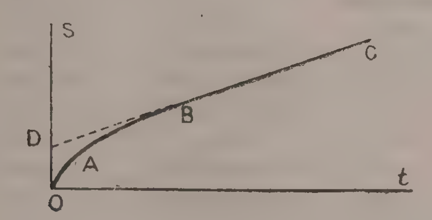
C'est à Maxwell qu'on doit la notion de rigidité des liquides. Elle n'est donc pas récente, mais nous est cependant peu familière du fait que la déformation d'un liquide est une grandeur difficilement accessible à l'expérience.

Jusqu'ici, à ma connaissance, les mesures directes de la rigidité n'ont porté que sur des gels. J'ai étudié la déformation de solutions macromoléculaires très visqueuses qui n'en sont pas moins de véritables liquides, puisque leur contrainte limite de cisaillement est inférieure à la sensibilité des méthodes de mesures (0,1 à 0,2 dyne/cm²).

Les expériences ont été faites en plaçant les solutions entre deux plaques de verre parallèles et horizontales, dont l'une restait fixe et l'autre était tirée dans son plan par une force connue constante.

J'appellerai « déformation apparente » ou « déformation totale » de la solution, la quantité dont la plaque supérieure s'est déplacée par rapport à la plaque fixe à partir du moment où la force a été appliquée, la plaque supérieure étant immobile avant l'application de la force.

J'ai constaté que la courbe représentative de la déformation apparente S, en fonction du temps t, a toujours l'allure qu'indique la figure; la partie



curviligne OAB est prolongée par la droite BC et a toujours sa concavité tournée vers le bas.

Il résulte de la décroissance de la vitesse de déformation, que la valeur F de la force élastique interne croît d'abord très rapidement pour tendre asymptotiquement vers celle de la force appliquée F_e à l'état de régime. Cet état est donc caractérisé par la constance de la tension interne et de la vitesse de défor-

(1) Séance du 9 juin 1947.

mation totale. J'ai ainsi été conduit à admettre l'existence simultanée de deux genres de déformation : la *déformation interne* I, et la *déformation de glissement* ou *écoulement visqueux* G; leur somme algébrique étant la déformation apparente S.

Pendant la première partie du mouvement (section OAB de la courbe) on ne peut distinguer la part qui revient à chaque instant à l'un et à l'autre de ces deux éléments, mais lorsque l'état de régime est atteint il est clair que $I = OD$ et $G = S - OD$.

Module de rigidité. — F et I sont deux fonctions du temps variant dans le même sens. Nous les supposerons proportionnelles en première approximation, et nous poserons

$$F = E\frac{I}{e},$$

E étant le module de rigidité de la solution et e l'épaisseur constante de la couche liquide.

A l'état de régime on a

$$F_e = E\frac{OD}{e};$$

d'où une méthode de mesure directe du module de rigidité E. Jusqu'ici, à ma connaissance, E n'avait été déterminé que par des méthodes indirectes. Lorsque E prend une grande valeur, la précision des mesures est faible car la déformation interne est petite. Dans toutes mes expériences la vitesse de déplacement était suffisamment faible pour que les forces d'inertie soient négligeables.

Valeur du module de rigidité de quelques solutions macromoléculaires.

Macromolécules.	Viscosité intrinsèque (g/l).	Solvant.	Viscosité en poises.	C (g/l).	E (C.G.S.).
Nitrocellulose.........	0,18	Nitrobenzène	70 000	110	90–100
»	0,14	Phtalate d'éthyle	4 500 000	300	2500–4500
»	0,14	Acétate d'amyle	150 000	210	450–550
Polystyrolène.........	0,32	Xylène	170 000	700	4500–6700
Acétate de polyvinyle...	0,10	Alcool benzylique	270 000	500	1100–1700
Acétate de cellulose....	0,15	Cyclohexanone	5 300	180	200–300

L'écart entre les deux nombres mesurant E résulte de déterminations distinctes, dans des conditions opératoires différentes.

Dans ces mesures, la rigidité propre du solvant n'intervient pas, la déformation interne qui lui correspond étant négligeable. Les chiffres indiquent donc la contribution apportée par la substance dissoute, ou plutôt par le couple qu'elle forme avec le solvant. Cette contribution, étant mesurable, donne un nouveau moyen d'étude des solutions macromoléculaires différent des autres, puisqu'il s'applique à des solutions concentrées telles qu'on les emploie dans la pratique, tandis que les méthodes habituelles ne s'appliquent qu'à des solutions

diluées. La même expérience donne simultanément deux grandeurs mécaniques : le module de rigidité et la déformation interne en fonction de l'effort de cisaillement.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'oxydation de l'aluminium à haute température*. Note [1] de MM. **Nicolas Cabrera** et **Jean Hamon**, présentée par M. Albert Pérard.

I. La nouvelle théorie de l'oxydation de Mott [2] suppose que les électrons passent facilement à travers la couche d'oxyde et produisent ainsi dans cette couche un champ électrique qui favorise la diffusion des ions Al^{+++}. Si la différence d'énergie entre le niveau supérieur de la bande de conductibilité du métal et les niveaux électroniques vides des atomes d'oxygène adsorbés à la surface oxyde-air est eV (e charge électronique), l'épaisseur d'oxyde x_c limite, pour laquelle on a une vitesse d'oxydation pratiquement nulle (une couche atomique par 10^7 s), croît avec la température T d'après une loi de la forme (valable pour $T < T_0$) :

$$(1) \qquad x_c = \frac{C}{T - T_0}, \qquad kC = \frac{b e_i V}{90}, \qquad kT_0 = \frac{W + U}{45},$$

où b est la distance séparant un ion Al sur la surface du métal de la première position interstitielle dans l'oxyde, e_i la charge de l'ion, k la constante de Boltzmann, W l'énergie nécessaire pour faire passer l'ion du métal dans une position interstitielle de l'oxyde, et U l'énergie d'activation nécessaire pour

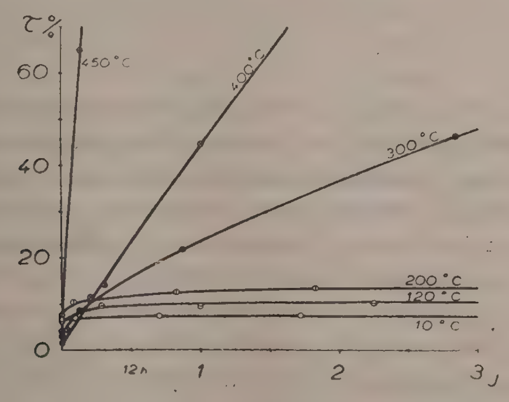


Fig. 1.

faire passer un ion d'une position interstitielle à la plus voisine. Pour $T \gtrsim T_0$, x_c n'est pas infini, mais augmente très rapidement vers des valeurs très grandes. D'autre part, des expériences sur l'oxydation anodique de l'aluminium ont

(1) Séance du 9 juin 1947.

(2) *J. de Chim. phys.* (sous presse).

permis de prévoir pour W + U la valeur 1,8 *e*V ([3]), d'où $T_0 \sim 500°$ K ; donc il faudrait s'attendre à une augmentation très rapide de la vitesse d'oxydation à partir de 200° C.

2. Nous avons étudié l'oxydation de l'aluminium à diverses températures par la méthode suivante. Des couches d'aluminium ont été obtenues par évaporation dans un vide de 10^{-5} mm Hg ; la variation des facteurs de transmission τ et de réflexion a été ensuite mesurée en fonction du temps. La figure 1 donne la variation de τ pour des couches soumises à des températures diverses depuis 10° C. jusqu'à 450° C. On constate que la vitesse d'oxydation augmente à partir de 200° C. pour devenir très rapide à partir de 400° C. On peut estimer la variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée, en admettant pour l'indice d'extinction de l'aluminium $k \sim 6$; la figure 2 donne les résultats pour les

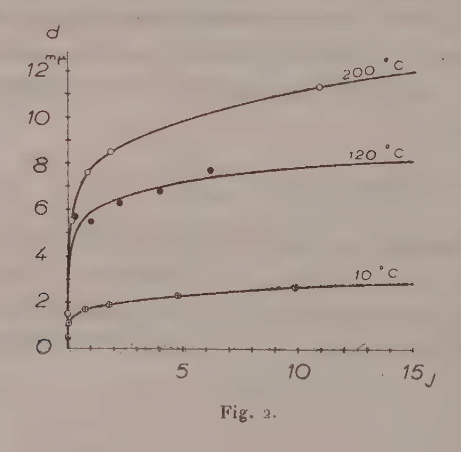


Fig. 2.

températures 10°, 120° et 200° C. Pour les températures supérieures, la méthode ne peut être appliquée, parce que les couches d'aluminium de cette épaisseur ($\sim$ 20 mμ) ne sont pas continues, mais prennent une structure granulaire. Pour 300° C. et au-dessus, cette structure est visible au microscope, on observe des grains de 2 à 10 μ de diamètre, disposés assez régulièrement sur un substratum d'aluminium plus ou moins épais. Ces mesures indiquent qu'il y a déjà, à partir de 100° C., une augmentation assez sensible de la vitesse d'oxydation, mais que la valeur de $T_0 \sim 500°$K. déduite de W + U = 1,8 *e*V est trop basse. Il faudra probablement prendre $T_0 \sim 600$ ou 650°K., d'où W + U $\sim$ 2,3 à 2,5 *e*V. G. Haas ([4]) a étudié aussi la variation de la couche d'oxyde aux températures élevées, il n'a pas observé d'augmentation sensible de son épaisseur au-dessous de 300° C. ; par contre, il constate qu'elle croît très rapidement à partir de 400° C. ; il a étudié aussi la structure de la couche d'oxyde, laquelle est amorphe

---

([3]) E. J. W. Verwey, *Physica*, **2**, 1935, p. 1059.

([4]) *Optik*, **1**, 1946, p. 134.

jusqu'à 400° C. et devient ensuite cristalline; il en a déduit que la structure amorphe est responsable de la faible épaisseur d'oxyde pour les températures inférieures à 400° C. Si la structure amorphe est composée de très petits cristaux sans que le réseau soit différent au-dessous et au-dessus de 400° C., nous ne croyons pas que la grosseur des grains joue un rôle primordial du point de vue de la diffusion des ions Al^{+++}, surtout dans le sens d'une diminution de la diffusion pour des grains de plus en plus petits. Les formules (1) permettent d'estimer la valeur de eV; en extrapolant à $T = 0$, on a

$$b e_i V = 2 x_{c0}(W + U)$$

et en prenant

$$e_i = 3|e| \quad \text{et} \quad x_{c0} \sim 2\,\mathrm{m}\mu,$$

on a

$$eV = \frac{3,2}{b}\, eV.$$

RADIOCHIMIE. — *Étude à l'aide des indicateurs radioactifs d'un procédé rapide de séparation de l'yttrium et du lanthane.* Note (1) de Mlle **Jacqueline Beydon**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude des terres rares de périodes relativement brèves formées par fission de l'uranium nous a amenée à mettre au point une méthode de séparation rapide des terres cériques des terres yttriques.

Ce travail a été fait sur des mélanges de sels de lanthane et d'yttrium en employant la méthode des indicateurs radioactifs qui permet le dosage facile et précis d'un élément, même en très petite quantité. Nous avons utilisé comme indicateurs du lanthane et de l'yttrium les radioéléments artificiels émetteurs β $^{140}_{57}$La de période 40 heures et $^{90}_{39}$Y de période 60 heures qui sont facilement obtenus au cyclotron par réaction (n, γ).

Soient a et b les poids des oxydes de lanthane et d'yttrium dans le mélange initial, a' et b' leurs poids dans la fraction enrichie en yttrium, par exemple; la quantité de lanthane, exprimée en % de la quantité initiale, passée dans cette fraction, peut s'exprimer ainsi :

$$E\,\% = \frac{a'}{a}\,\frac{b}{b'}\,100.$$

Si, après introduction d'un isotope radioactif du lanthane, l'oxyde de lanthane a une activité spécifique N/a; un poids donné p d'oxyde de la fraction enrichie en yttrium aura une activité N′ (les mesures d'activité étant toujours effectuées dans des conditions identiques). D'où

$$E\,\% = \frac{N'}{N}\,\frac{b}{p - a\dfrac{N'}{N}}\,100.$$

(1) Séance du 2 juin 1947.

Il n'est pas possible ici d'introduire simultanément les deux indicateurs, leurs périodes étant trop voisines, pour pouvoir être facilement discernées ensuite dans le mélange.

1° La méthode habituelle de séparation des terres yttriques d'avec les terres cériques par précipitation de celles-ci par le sulfate de potassium a été employée de la manière suivante :

Nous sommes partie de mélanges connus contenant des oxydes des deux éléments en quantités égales, variant suivant les essais de 50 à 100^{mg}.

La solution neutre des sulfates de lanthane, d'yttrium et de radioyttrium, d'activité spécifique déterminée, est concentrée au maximum, additionnée d'un fort excès de solution saturée de SO_4K_2 (30^{cm^3}) et refroidie dans la glace pendant 15 minutes. Le sulfate double de lanthane et de potassium précipité est filtré et lavé avec une solution saturée de SO_4K_2. Il est ensuite dissous dans l'eau légèrement nitrique, et précipité (avec ce qu'il peut contenir d'yttrium) à l'état d'hydroxyde ou d'oxalate; on calcine, pèse à l'état d'oxyde, et mesure l'activité au compteur Geiger-Müller. Le lanthane entraine dans ces conditions de 15 à 20 % de l'yttrium présent.

En procédant à une précipitation fractionnée d'un mélange contenant 50^{mg} de chacun des oxydes (les oxydes obtenus étant à chaque fois pesés, mesurés au compteur, puis transformés en sulfates neutres par dissolution dans l'acide sulfurique dilué en présence d'hélianthine), on a trouvé dans les fractions lanthane successives, des quantités d'yttrium représentant 16 %, 4,5 %, 1,5 %, et 0,8 % de la quantité initiale, ce qui correspond à des entraînements entre deux précipitations successives de 16 %, 27 %, 35 % et 55 %.

Pour étudier la fraction yttrium, des essais ont été effectués suivant la même méthode chimique, mais en utilisant cette fois le radiolanthane comme indicateur. L'yttrium est alors précipité du filtrat deux fois de suite à l'état d'hydroxyde ou d'oxalate, puis calciné, pesé, et mesuré au compteur; il est en effet nécessaire de répéter cette opération pour éliminer le sulfate de potassium qui se trouve entraîné en quantité notable. (Ceci a été vérifié en employant le radiopotassium $^{42}_{19}K$ de période $12^h,4$ comme indicateur.) Il contient environ 3 % du lanthane introduit.

2° En utilisant une solution de sulfate de thallium SO_4TL_2 dans les mêmes conditions que le sulfate de potassium, il a été déterminé de même qu'il passait dans le précipité de sulfates doubles de lanthane et de thallium 2 % de l'yttrium présent initialement, et dans la fraction yttrium environ 20 % du lanthane.

Ces résultats pourraient évidemment varier avec les conditions de précipitation, concentration des éléments, volume de réactif, temps de repos, mais ils n'en resteraient pas moins du même ordre de grandeur.

En conclusion, cette méthode permet de séparer rapidement, et à 2 ou 3 % près, le lanthane ou l'yttrium de leur mélange; il faudra, pour précipiter le lanthane, employer le sulfate de thallium, et pour obtenir l'yttrium, employer le sulfate de potassium.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des transformations allotropiques du sesquioxyde de praséodyme.* Note (1) de M. **Marc Foëx**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'oxyde de praséodyme Pr_2O_3, comme les différents sesquioxydes des terres rares, existe sous plusieurs formes allotropiques. V. M. Goldschmidt, F. Ulrich et T. Barth (2) ont ainsi mis en évidence une variété A, stable à haute température, appartenant à la forme hexagonale type La_2O_3 (3) (5), ainsi qu'une autre forme B, obtenue en réduisant le sulfate par l'hydrogène vers 900°C. Par ailleurs H. Bommer (4) a préparé une variété cubique C par oxydation ménagée du praséodyme métallique. Cette forme C, trés répandue pour les sesquioxydes rares, présente une structure (3)(5) semblable à celle des bioxydes cubiques type fluorine (ThO_2, CeO_2, ...), dans laquelle le quart des ions oxygène aurait disparu, avec en outre une très légère déformation due à un faible déplacement des ions.

Chauffé dans l'air ou dans l'oxygène, le sesquioxyde de praséodyme donne un peroxyde de couleur noire ou brune, dont la composition, située entre Pr_2O_3 et PrO_2, est variable suivant la température et le mode de traitement. D'après l'analyse aux rayons X, la structure de ces produits s'apparente au type cubique examiné précédemment, quelle que soit la proportion des ions oxygène. Par réduction du peroxyde par l'hydrogène, entre 300° et 900°C., j'ai préparé un oxyde Pr_2O_3, d'un vert pâle très pur (couleur de l'ion Pr^{+++}), entièrement cristallisé dans le système cubique C. A plus haute température, il se forme la variété A jaune verdâtre. Une troisiéme forme (vraisemblablement B), également identifiée par son spectre X, est obtenue par calcination de l'hydrate vers 600°C.

La détermination des domaines d'existence des variétés allotropiques du sesquioxyde de proséodyme a été effectuée dilatométriquement à l'aide d'une méthode déjà décrite (6), permettant de placer l'échantillon mesuré dans une atmosphère définie. On utilise comme produit initial l'oxyde noir de praséodyme, préparé par calcination du nitrate, aggloméré sous forme d'éprouvettes par compression (3 000 kg/cm²) et cuisson à 1200°C. Le produit précédent est réduit, par l'hydrogène, en sesquioxyde dans le tube dilatométrique même.

On a représenté sur la figure, les valeurs $(l_t - l_0)/l_0$ des allongements des variétés A et C du sexquioxyde de praséodyme, l_0 et l_t étant les longueurs de

(1) Séance du 28 mai 1947.

(2) *Skrifter Norske Videnskaps Akad.*, Oslo, n° 5, 1925, p. 3.

(3) W. H. Zachariasen, *Z. Phys. Chem.*, 123, 1926, p. 134; *Skrifter Norske Videnskaps Akad.*, Oslo, n° 4, 1928, p. 1.

(4) *Zeits. Anorg. Chem.*, 241, 1939, p. 273.

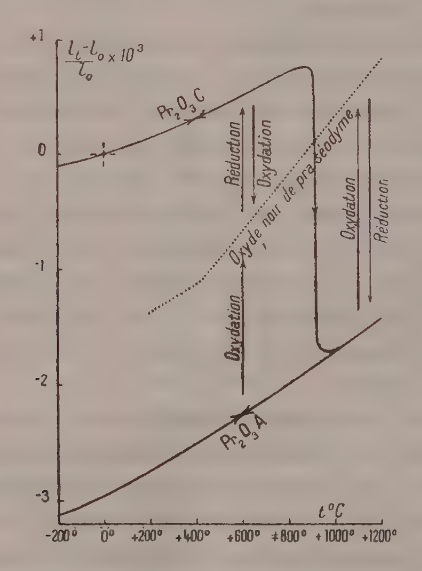
(5) L. Pauling et M. D. Shappel, *Z. Kristal.*, 69, 1929, p. 415 et 75, 1930, p. 128.

(6) F. Trombe et M. Foëx, *Annales de Chimie*, 11e série, 18, 1943, p. 97.

l'échantillon à 0° (variété C) et à t°C. La figure comporte en outre la courbe dilatométrique de l'oxyde noir de praséodyme placé en atmosphère d'oxygène. Les positions respectives de ces différentes courbes correspondent aux variations de longueur observées au cours des opérations de réduction ou d'oxydation.

La perte d'oxygène subie par l'oxyde noir de praséodyme, lors de sa réduction en sesquioxyde C, en dessous de 900° C., entraîne un allongement progressif de l'éprouvette (1,2 % environ à 600° C.), le produit gardant une structure cubique dérivée du type fluorine. Cet accroissement des dimensions du réseau doit vraisemblablement être attribué au fait que l'attraction électrostatique excercée sur les ions métalliques par l'ensemble des ions oxygène décroît au fur et à mesure que le nombre de ces derniers diminue.

La variété C présente, un peu au-dessus de 900° C., une forte contraction de l'ordre de 2,5 % et se transforme en A. Il est également possible d'obtenir la forme cristalline A par réduction de l'oxyde noir de praséodyme entre 950°



et 1 200° C. L'opération se traduit par une diminution de longueur de l'éprouvette de plus de 2 % ; cette contraction est précédée d'un allongement qui pourrait être dû à la formation intermédiaire de C.

La forme A présente une grande stabilité, en particulier la transformation C → A paraît pratiquement irréversible. Même plusieurs jours de traitement effectué dans les conditions de l'expérience, à des températures comprises entre 300° et 800° C., n'entraînent aucune modification du produit. Pour reproduire la variété C, il est nécessaire de passer par l'intermédiaire de l'oxyde noir de praséodyme. On constate ainsi successivement deux allongements importants de l'éprouvette, le premier lors de l'oxydation du sesquioxyde A en oxyde noir (1,6 % environ à 600° C.), le deuxième, ainsi que nous l'avons vu, pendant la réduction de ce peroxyde en sesquioxyde C.

Il est à noter que la forme C possède, à température égale, un coefficient de dilatation sensiblement plus faible que celui de A (30 % environ). Par ailleurs, la troisième variété observée B se transforme aussi en A, à haute température, d'une manière apparemment irréversible.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les formules des acides molybdique et métatungstique en solution aqueuse.* Note de MM. **Yves Doucet** et **Georges Carpéni**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les deux Notes récentes publiées par les auteurs, séparément ([1]), sur la grandeur moléculaire de l'acide molybdique en solution aqueuse, conduisaient, l'une, à la formule $[Mo_2O_7H]H$, l'autre à $Mo_4O_{13}H_2$. Un nouvel examen de la question était donc nécessaire afin de trouver, si possible, un terrain d'entente. La discussion a amené l'auteur de la première Note (G. C.) à se rallier à la conclusion formulée par le second (Y. D.). En voici les raisons :

Les données actuelles ([2]) — électrométriques, conductimétriques, cryoscopiques et spectrographiques en particulier — relatives aux solutions aqueuses d'acide molybdique, permettent d'affirmer que : 1° la molécule molybdique, contrairement à ce qui se passe pour les molécules habituelles normales, *évolue constamment avec la dilution* : l'acide molybdique $Mo_xO_zH_y$, très condensé (x grand) en milieu concentré, se dégrade progressivement pour aboutir finalement, en solution très étendue, à la forme monomère MoO_4H_2; 2° les acides présents étant moyennement forts, relèvent à la fois des théories de la dissociation d'Arrhénius et de celles de Lewis et de Debye-Hückel relatives aux électrolytes forts. On peut ainsi définir, pour ces solutions, des coefficients d'activité, de dissociation et de condensation (réunion de molécules électriquement *neutres*).

Compte tenu de ces considérations, interprétons maintenant les résultats cryoscopiques, particulièrement importants pour la détermination des grandeurs moléculaires. Des mesures faites par l'un de nous (Y. D.) ([3]), choisissons surtout celles relatives à un acide molybdique dit *soluble*, puisqu'elles s'étalent sur un domaine de concentrations plus large. La courbe expérimentale *complète* $\theta/m = f(\sqrt{m})$ ([4]) indique, par sa forme, qu'indubitablement il ne peut s'agir d'un corps à poids moléculaire constant. On peut séparer approximativement trois tronçons linéaires compris entre les concentrations $[MoO_3] \sim 0,2 \leftrightarrow 0,1$, $-0,1 \leftrightarrow 0,04$, $-0,04 \leftrightarrow 0,002\,M$, un quatrième tronçon étant même amorcé pour $[MoO_3] < 0,002$. L'extrapolation à

([1]) G. Carpéni, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1060; Y. Doucet, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1391.

([2]) Voir les Mémoires détaillés de l'un de nous (G. C.) (sous presse) au *Bulletin de la Société Chimique de France*.

([3]) *J. Phys. et Radium*, 4, 1943, p. 41.

([4]) *Loc. cit.*, p. 47, tableau III.

$\sqrt{m}=0$ des trois droites précédentes fournit, respectivement, les valeurs $(\theta/m)_0 \neq 0{,}34 - 0{,}75$ et $1{,}37$. Comme les molécules molybdiques se dégradent, cette extrapolation aboutit naturellement à des molécules fictives, elle est cependant légitime pour chacun des domaines considérés de concentrations. Si l'on admet, pour des raisons électrométriques, une molécule $(Mo_xO_5)H_y$ diacide ($y=2$), *à la limite* $\sqrt{m}=0$, on aura 3 ions, bien qu'aux concentrations finies correspondantes on soit loin d'une *dissociation* complète (loin d'un électrolyte fort). Dans ces conditions, l'équation $(1+y)/x=(\theta/m)_0/1{,}86$ [5] fournit les valeurs de x suivantes :

1° $0{,}1 \lesssim [MoO_3] \lesssim 0{,}2$ M, $x \neq 16$ (pour $y=2$),
2° $0{,}04 \lesssim [MoO_3] \lesssim 0{,}1$ M, $x \neq 8$ (pour $y=2$),
3° $0{,}002 \lesssim [MoO_3] \lesssim 0{,}04$ M, $x \neq 4$ $\left(\text{condition électrométrique, } \frac{x}{y}=2, \text{ remplie}\right)$.

[Pour ces dernières concentrations, l'hypothèse $x=2$ et $y=1$ devrait conduire à une valeur $(\theta/m)_0=1{,}86$ différente de la valeur expérimentale 1,37. De même, en admettant $y=1$ et en prenant $(\theta/m)_0=1{,}37$, l'équation précédente fournit pour x la valeur peu acceptable 2,66.]

4° $[MoO_3] \lesssim 0{,}002$ M : comme la pente se relève encore, il faut conclure que x diminue. *Si les mesures cryoscopiques pouvaient s'effectuer pour des concentrations encore plus faibles que* 0,002 M, *il est donc hautement probable qu'on trouvera finalement un abaissement limite* $(\theta/m)_0=3\times 1{,}86$ *correspondant à la molécule monomère* MoO_4H_2 ($x=1$), *en passant même, peut-être, par la valeur intermédiaire* $x=2$.

Poids moléculaire de l'acide métatungstique. — Des considérations tout à fait analogues peuvent être faites sur l'acide métatungstique, également objet de mesures cryoscopiques précises [(3), p. 48, tab. V]. Les valeurs indiquées permettent de construire la courbe $\theta/m=f(\sqrt{m})$ suivante :

$\sqrt{m}$ (en W)...	0,053	0,092	0,122	0,151	0,229	0,274	0,317	0,326	0,375	0,439	0,523
$\frac{\theta}{m}$..........	1,36	1,28	1,18	1,12	0,97	0,95	0,89	0,90	0,88	0,86	0,82

Cette courbe indique encore des poids moléculaires variables avec la dilution et se découpe approximativement en trois tronçons :

1° $0{,}1 \lesssim [WO_3] \lesssim 0{,}25$ M,

d'où

$$\left(\frac{\theta}{m}\right)_0 \sim 0{,}98 \quad \text{et} \quad x \neq 6 \ (\text{pour } y=2) \ \text{ou} \ x \neq 12 \ (\text{pour } y=6),$$

2° $0{,}015 \lesssim [WO_3] \lesssim 0{,}05$ M d'où $\left(\frac{\theta}{m}\right)_0 \sim 1{,}41$ et $x \neq 4$ (pour $y=2$),

3° $[WO_3] < 0{,}01$ M,

pente encore plus forte : indice de dégradation suivie. Mêmes remarques que pour l'acide molybdique.

(5) Mêmes notations que dans les Notes précédentes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une transformation inattendue de la monosemicarbazone de l'acide benzoylpyruvique*. Note de MM. **Eugène Cattelain** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Marcel Delépine.

I. Dans une Note récente ([1]) nous avons montré que l'acide benzoylpyruvique $C^6H^5.CO.CH^2.CO.COOH$ ne donne qu'une monosemicarbazone, alors que l'on obtient avec facilité la dithiosemicarbazone. Cette singularité est due vraisemblablement à l'énolisation de la fonction cétone restée libre dans la monosemicarbazone.

L'étude de cette dernière (I) nous a permis d'observer sa transformation inattendue en acide phénylpyrazolcarboxylique (F 232°) (II) avec départ d'eau et d'acide cyanique

$$\underset{\text{(I)}}{C^6H^5.\underset{\underset{N.NH.CO.NH^2}{\|}}{C}.CH^2.CO.COOH} \rightarrow \underset{\text{(II)}}{C^6H^5.\underset{\|}{C}.CH^2.\underset{\|}{C}.COOH \atop N\text{———}N} + OCNH + H^2O$$

Cette transformation est réalisée par plusieurs voies : 1° en chauffant la monosemicarbazone un temps suffisant vers 100°; 2° la transformation est instantanée au voisinage du point de fusion; 3° en traitant à l'ébullition le sel de sodium pendant un temps suffisamment long; 4° on l'observe encore au cours des essais d'hydrogénation de cette monosemicarbazone par l'amalgame de sodium à 3 %, la solution étant maintenue acide par addition d'acide acétique.

Le dégagement d'acide cyanique, déjà perceptible à l'odeur, a été confirmé par barbotage du gaz dans une solution aqueuse diluée d'hydrazine ce qui a déterminé la formation d'hydrazodicarbonamide $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$ (F 244°); en faisant barboter le gaz dans une solution aqueuse d'aniline on a constaté la formation de monophénylurée $NH_2.CO.NH.C_6H_5$ (F 147°).

II. L'identification a été réalisée par comparaison avec un acide phénylpyrazolcarboxylique préparé synthétiquement par action de l'hydrazine sur l'acide benzoylpyruvique suivant la méthode de Wenglein ([2]) (épreuve du point de fusion du mélange). Cet auteur n'a pas assigné à ce composé de constitution précise. Les trois schémas suivants peuvent être envisagés (III), (IV) et (V) :

$C_6H_5.C_3=C_4H$; N_2, $C_5.COOH$; NH_1 — (III) Forme pyrazol.

$C_6H_5.CH_3—C_4H$; N_2, $C_5.COOH$; N_1 — (IV) Forme 3-isopyrazol.

$C_6H_5.C_3—C_4H_2$; N_2, $C_5.COOH$; N_1 — (V) Forme 4-isopyrazol.

(1) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1571.

(2) *Dissertation*, 1895, p. 15.

L'observation suivante permet d'éliminer le schéma (III) : il a été démontré par J. Bougault et P. Chabrier ([3]) que le N-dichlorocarbamate de méthyle $CH_3O.CO.NCl_2$ est susceptible de substituer le chlore à l'hydrogène dans les groupements azotés >NH et —NH_2 en donnant des composés chlorés à l'azote, c'est-à-dire à chlore actif déplaçant l'iode des iodures. Or, l'action du N-dichlorocarbamate de méthyle sur l'acide phénylpyrazolcarboxylique conduit bien à un composé monochloré (F 262°), mais dont le chlore est inactif. Nous en déduisons l'absence du groupe >NH.

La formation de l'acide phénylpyrazolcarboxylique à partir de l'hydrazine et de l'acide benzoylpyruvique permet de trancher entre les deux schémas restants (IV) et (V) et de se prononcer pour le schéma (V). Le composé obtenu serait donc l'acide phényl-3 isopyrazol-4 carboxylique-5.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude comparée de quelques propriétés des deux dihydropyranes isomères.* Note de MM. **Raymond Paul** et **Serge Tchelitcheff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Aux deux pyranes, encore inconnus aujourd'hui, correspondent seulement *deux* dérivés dihydrogénés : l'époxy-1.5 pentène-1 (ou *dihydro γ-pyrane*) [formule (I)] et l'époxy-1.5 pentène-2 (ou *dihydro-2.3 α-pyrane*) [formule (II)],

$$\underbrace{CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH}_{O}, \quad (I) \qquad \underbrace{CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2}_{O}. \quad (II)$$

Le premier de ces composés a été préparé par l'un de nous en 1933 ([1]); quant au second, qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été décrit jusqu'ici, nous l'avons obtenu avec un rendement de 75 % par distillation lente de l'époxy-1.5 bromo-3 pentane (1 mol.) avec une solution d'hydroxyde de potassium (3 mol.) dans le glycol (500^{cm^3}).

Les constantes physiques de ces deux isomères sont assez différentes :

	É (°C.).	D.	N_D^{19}.
Dihydro γ-pyrane............	86-87	0,922 (19/15)	1,4402
» -2.3 α-pyrane........	93-94	0,940 (19/4)	1,4477

et du point de vue chimique, le dihydro γ-pyrane se comporte comme un éther *vinylique*, tandis que le dihydro-2.3 α-pyrane réagit à la façon d'un éther *allylique*.

Action de l'hydrogène. — Tous deux conduisent au tétrahydropyrane (É 88°) et dans les conditions où nous avons opéré (nickel Raney, P 20^{atm},

([3]) *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 310.

([1]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 53, 1933, p. 1489.

T 30°) l'hydrogénation de 1/10 de molécule ne demande guère plus d'une minute.

Action des halogènes. — Le dihydro γ-pyrane fixe aisément une molécule de chlore [2] ou de brome [3] en donnant des dihalogéno-2.3 tétrahydropyranes, instables, qui par simple distillation se scindent en hydracide et halogéno-2 époxy-1.5 pentène-1.

Avec le brome, le dihydro-2.3 α-pyrane conduit, avec un rendement de 80 % à un dibromure très stable, le *dibromo*-3.4 *tétrahydropyrane*, $\underbrace{CH_2.CH_2.CHBr.CHBr.CH_2}_{O}$ ($É_9$ 102-103°, $D_4^{19,5}$ 1,932, $N_D^{19,5}$ 1,5513).

Action de l'eau. — On sait que l'hydratation du dihydro γ-pyrane se fait par simple agitation à la température ordinaire avec une solution N/10 d'acide sulfurique : on obtient l'hydroxy-2 tétrahydropyrane, forme cyclique de l'ω-hydroxypentanal [4], [5].

Pour hydrolyser le dihydro-2.3 α-pyrane, il faut le chauffer jusqu'à 150° avec une solution N/2 d'acide sulfurique; la liaison éthylénique n'est d'ailleurs pas touchée; c'est la liaison oxydique qui est ouverte avec formation de *pentène-2 diol*-1.5 $HO.(CH_2)_2.CH{:}CH.CH_2OH$ ($É_5$ 85°).

Action de l'acide perbenzoïque. — Le dihydro-γ-pyrane réagit très rapidement sur l'acide perbenzoïque en solution chloroformique, mais il ne nous a pas été possible d'isoler l'époxyde attendu.

Dans les mêmes conditions, le dihydro-2.3 α-pyrane réagit beaucoup moins vite et conduit avec un rendement de 58 % à l'*époxy*-3.4 *tétrahydropyrane* (É 149-151°; D_4^{20} 1,121; N_D^{20} 1,4554) s'hydratant facilement en *dihydroxy*-2.3 *tétrahydropyrane* ($É_9$ 158-159°; D_4^{18} 1,225; N_D^{18} 1,4873), dont la diphényluréthane fond à 212°.

$$\underbrace{CH_2{-}CH_2{-}\overbrace{CH{-}CH}^{O}{-}CH_2}_{O} \xrightarrow{H_2O} \underbrace{CH_2{-}CH_2{-}CHOH{-}CHOH{-}CH_2}_{O}$$

Action de la chaleur. — Vers 600°, le dihydro γ-pyrane se scinde avec un rendement de 63 % en acroléine et éthylène [6] [7]

$$\underbrace{CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH}_{O} \rightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}CH{=}O.$$

Nous avons constaté qu'à la même température, le dihydro-2.3 α-pyrane

---

[2] R. PAUL, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 122.

[3] R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 1, 1934, p. 1397.

[4] R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 1, 1934, p. 971.

[5] SCHNIEPP et GELLER, *Am. Ch. Soc.*, 68, 1946, p. 1646.

[6] C. L. WILSON, Brit. Pat., 569.625, 20 juillet 1943.

[7] I. C. I., Brit. Pat., 573.507, 10 août 1943.

se décomposait en méthanal et butadiène

$$\underbrace{CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2}_{O} \rightarrow CH_2=O+CH_2=CH-CH=CH_2.$$

Le butadiène a été isolé à l'état de tétrabromure avec un rendement de 38 % et le méthanal, à l'état d'hexaméthylènetétramine, avec un rendement de 66 %.

On ne peut s'empêcher de rapprocher ces deux réactions de la pyrogénation du cyclohexène en éthylène et butadiène

$$\underbrace{CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2}_{CH_2} \rightarrow CH_2=CH_2+CH_2=CH-CH=CH_2.$$

Cette pyrogénation peut être considérée comme l'inverse d'une réaction de Diels et Alder, puisqu'on obtient le cyclohexène avec un très bon rendement, en condensant, sous forte pression, le butadiène avec l'éthylène.

Il est donc à présumer qu'on pourra obtenir les deux dihydropyranes, en condensant les deux systèmes diéniques que constituent le butadiène et l'acroléine, respectivement avec le méthanal et l'éthylène, qui joueraient alors le rôle de philodiènes.

GÉOLOGIE. — *Sur le Trias d'Anatolie.* Note de Mme Ernest Chaput, présentée par M. Charles Jacob.

Le Trias d'Anatolie, toujours représenté par des affleurements sporadiques et restreints, dus sans doute à des variations locales des fonds sous-marins, m'a permis quelques observations nouvelles :

I. Les calcaires massifs, bréchiques, noirs, grisâtres ou bleutés, très recristallisés, à faciès de *calcaires-marbres*, exploités à 2km,5 au Nord-Est d'Ankara pour la fabrication de la chaux, sont d'âge triasique par la faune de Gastropodes déjà signalée (1).

L'étude de matériaux nouveaux permet d'ajouter, à la liste déjà parue, les espèces suivantes : *Cœlostylina conica* Münst., *Cœlostylina* (*Fradiella*) *semigradata* Münst., *Trachynerita depressa* Hoërnes, *Neritaria papilio* Stopp., *Hologyra fastigata* Stopp.

Enfin, du même gisement, des nodules de roches encroûtantes se rapportent parfaitement à *Evinospongia cerea* Stoppani, espèce caractéristique signalée par son auteur dans le Ladinien lombard d'Esino et de la Marmolata.

II. Le puissant complexe de la série de Kayas, à 10km à l'Est d'Ankara sur le versant nord de l'Elma Dagi, montre, vers 1000m d'altitude dans une vallée dont le fond est à 930m, au confluent de la vallée de Bayndyr, des *calcaires-marbres*

(1) E. Chaput, *Voyage, etc.*, 1936, p. 241.

interstratifiés avec d'autres terrains, en partie éruptifs, et des Radiolarites associées. Dans ces *calcaires-marbres*, où M[lle] Pfender a reconnu *Sphærocodium Bornemanni* Rothpletz et des nodules semblables aux *Evinospongia* du Ladinien de Lombardie (*loc. cit.*, p. 242), on peut signaler maintenant la présence de *Ceratites compressus* (Sandb.) E. Phil., fossile signalé par E. Philippi dans la zone à *Ceratite nodosus* du Muschelkalk allemand, que je viens de trouver dans des échantillons non encore examinés.

L'âge triasique de la formation de Kayas est donc définitivement démontré par la présence de Ceratitidés. Il est alors extrêmement intéressant de pouvoir maintenant relier cette série avec le Trias à Radiolarites d'Albanie et le Trias à tufs basaltiques de Lombardie. On peut également en signaler l'analogie avec les *jaspes rouges* de Sandykly, interstratifiés dans les calcaires à Diplopores signalés par M. Penck.

MÉTÉOROLOGIE. — *Variation de l'intensité maxima des pluies orageuses observées à Paris en fonction de la fréquence et de la durée.* Note de M. **Henri Grisollet**, présentée par M. Charles Maurain.

Le calcul des ouvrages d'art destinés à l'évacuation des eaux pluviales fait intervenir, entre autres facteurs, la répartition des précipitations sur la surface drainée et les valeurs de leurs débits maxima; il tient compte, en outre, des fréquences respectives de ces divers débits, dans la mesure où le permettent les données expérimentales connues, généralement peu nombreuses et peu homogènes.

Sur le premier point, nous avons exposé dans une Note précédente (1) les réserves qu'il convenait de faire sur l'application de la formule de Frühling aux orages qui se produisent dans la région parisienne. En ce qui concerne les questions d'intensité, il nous a paru intéressant d'étudier systématiquement les diagrammes quotidiens d'enregistrement de la pluie à l'Observatoire de Montsouris pendant la période des 50 années 1897-1946. Cette étude est résumée dans la présente Note et sera exposée plus longuement dans un mémoire.

Sur chaque pluie continue distincte, ont été déterminées les quantités maxima h d'eau tombée pendant des intervalles de temps t échelonnés de la minute à la durée totale de l'averse; pour chacun de ces intervalles t, nous avons classé les rapports h/t obtenus, que nous appellerons intensités moyennes maxima i, par ordre de valeurs décroissantes; enfin les valeurs i, atteintes ou dépassées un même nombre de fois ont été associées, bien qu'originaires le plus souvent de pluies différentes, pour représenter les fonctions $i = f(t)$ correspondant aux averses-types de diverses fréquences.

---

(1) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 97.

Nous avons traduit les résultats bruts par les formes analytiques courantes : $i = a/b + t$ et $i = At^{-\alpha}$ et calculé les valeurs les plus probables des paramètres au moyen de la méthode de Legendre.

Pour l'intervalle de temps étendu que nous avons voulu représenter, soit 1 minute 6 heures, l'arc d'hyperbole équilatère convient mieux que l'autre forme; voici quelles sont les valeurs des paramètres :

	Averse-type atteinte ou dépassée une fois en						
	50 ans.	20 ans.	10 ans.	5 ans.	2 ans.	1 an.	6 mois.
$i = \frac{a}{b+t}$ a	3220	2850	2590	2100	1400	830	500
b	11	10	10	9	7	5	4

La fonction relative à la fréquence cinquantenaire a seulement une valeur indicative; en outre, elle ne s'applique qu'à des durées au moins égales à 30 minutes; l'enregistreur à marche rapide qui a permis de mesurer l'intensité sur des durées plus réduites n'a fonctionné, en effet, qu'à partir de l'année 1927.

La courbe relative à la pluie décennale, qui est plus significative, est importante par le fait que les techniciens, acceptant délibérément un certain risque, tendent à adopter cette pluie comme base de calcul des ouvrages, puisque ceux-ci ne peuvent, pour des raisons d'ordre financier, être construits en fonction des plus forts débits observés.

La pluie décennale habituellement admise pour la région parisiene est donnée par la relation $i = 3420/t + 15$; si on la compare aux résultats précédents, on constate qu'elle dépasse en intensité la pluie de 20 ans.

i maxima en........................	10m.	20m.	30m.	60m.	90m.	120m.	180m.	240m.
Formule parisienne..................	137	98	76	46	33	25	17,5	13,5
Montsouris { pluie de 10 ans..........	129	92	65	37	26	20	13,6	10,3
Montsouris { » de 20 »	142	95	71	41	28	22	15,0	11,4

D'une manière générale, les observations de Montsouris montrent que, par rapport à l'intensité ramenée à 100 de la pluie décennale, la pluie de 20 ans est représentée par 110, la pluie quinquennale par 83, la pluie biennale par 60 et la pluie annuelle par 37. En réalité, ces coefficients varient quelque peu avec la durée.

Précisons, par ailleurs, que les fonctions $i = f(t)$ données plus haut ne s'accordent pas avec les relations standard préconisées par le génie américain pour le calcul des réseaux de drainage des terrains d'aviation, quel que soit le point géographique considéré [2].

Ces relations sont du type : $i_n = A i_{60}^{-\alpha}$; i_n et i_{60} désignant les intensités maxima en n et en 60 minutes et A et α des paramètres qui dépendent de la durée; elles fournissent, pour les courtes durées, des intensités trop faibles par rapport à l'intensité horaire maxima.

---

(2) *Bulletin du Génie de l'Air*, n° 6, novembre 1945.

Ajoutons enfin que la partie la plus intense des pluies importantes, observées par exemple au plus une fois en cinq ans, a commencé, en général, quelques minutes seulement après le début de l'averse; dans le cas où le décalage était plus important, le débit moyen de la partie initiale de la pluie n'avait pas dépassé 8 mm/heure.

Cette observation montre que l'effet de capacité des ouvrages d'écoulement est susceptible de jouer fréquemment lors des chutes intenses; ce n'est donc pas faire preuve d'un optimisme gratuit que d'en tenir compte dans les calculs.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Prévision de la variation diurne de la déclinaison magnétique.* Note de M. **Jean Coulomb**, présentée par M. Charles Maurain.

L'*Annuaire du Bureau des Longitudes* publie depuis 1914 un tableau donnant pour chaque mois une correction de variation diurne à faire, les jours magnétiquement calmes, aux mesures de déclinaison.

A l'approximation de la minute, les changements dans la variation diurne au cours du cycle solaire ne sont pas négligeables. (Ainsi, l'amplitude moyenne pour un mois déterminé varie d'environ 7′ entre les périodes de minima et de maxima d'activité.) Il en sera tenu compte dans les futurs Annuaires. Pour y parvenir, on doit d'abord faire la prévision des nombres de Wolf et Wolfer mensuels comme l'indique M. Mayot dans la Note ci-dessus [1]; on déduit ensuite de ces nombres les variations magnétiques correspondantes en suivant le procédé que nous allons décrire.

On est parti des variations diurnes mensuelles magnétiques dans la région parisienne pour chaque mois de 1883 à 1942, qui ont été recalculées à l'Institut de Physique du Globe de Paris sur les documents originaux, mais qui n'ont pas été publiées. A vrai dire ces variations moyennes portent aussi sur les journées perturbées. Mais le rôle de ces journées est peu important.

Après quelques tâtonnements il a paru possible de représenter l'ensemble des variations diurnes mensuelles correspondant à tous les mois de janvier par exemple au moyen d'une expression de la forme

$$\Delta_r(t) = (r + r_0)\,D(t), \qquad (1)$$

où $\Delta_r(t)$ est l'écart moyen en fonction de l'heure t lorsque le nombre de Wolf a la valeur r. Bien entendu r_0 et $D(t)$ dépendent du mois considéré.

Pour obtenir les 12 nombres r_0 et les 12×24 valeurs de $D(t)$, il suffit théoriquement de résoudre par les moindres carrés les équations linéaires en D et r_0D fournies par les données. Le calcul étant impraticable, on le simplifie de deux façons. D'une part on commence par déterminer r_0 en utilisant un écart

(1) Voir p. 1699.

calculé sur l'ensemble des 24 valeurs horaires et l'on en déduit ensuite les valeurs individuelles de D(t). D'autre part on groupe les nombres de Wolf en cinq catégories séparées par les valeurs habituelles 11, 30, 55, 70 et l'on forme les variations moyennes pour chaque groupe, auxquelles on attribue le nombre de Wolf moyen du groupe.

Voici quelques détails. Comme écart utilisé pour déterminer r_0, nous nous étions d'abord contenté de l'écart maximum [différence entre la plus grande et la plus petite des 24 valeurs de $\Delta_r(t)$]. A condition de ne pas prendre la moyenne des écarts correspondant aux diverses variations d'un groupe, dont certaines présentent des minima aberrants, mais de déterminer l'écart maximum sur la variation moyenne du groupe, cette méthode simple donne déjà de bons résultats. Cependant, par scrupule, nous avons refait les calculs en utilisant l'écart type (écart quadratique moyen).

Pour les nombres de Wolf nous avons essayé d'utiliser soit le nombre moyen de chaque année pour ses douze mois, soit les nombres mensuels bruts, soit les nombres mensuels adoucis. Les nombres mensuels bruts et adoucis donnent des résultats comparables, nettement meilleurs que les nombres annuels; nous avons adopté les nombres bruts qui sont moins arbitraires.

Pour estimer l'erreur commise nous avons choisi le mois de février, pour lequel la détermination de r_0 était moins bonne, et recalculé les valeurs de départ pour les années extrêmes de chacun des 5 groupes (années correspondant au plus petit et au plus grand nombre de Wolf). Voici la répartition des 240 écarts entre l'observation et le calcul, exprimés en minutes sexagésimales :

Écarts	−1,5	−1,25	−1,00	−0,75	−0,50	−0,25	0,00
Nombre	2	8	4	10,5	17,5	28	43,5
Écarts	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50
Nombre	39,5	36	23,5	14,5	6	5	2

Même pour ce mois la précision paraît suffisante pour notre usage. Peut-être pourrait-on l'améliorer en adoucissant les variations annuelles, notamment celles de r_0; nous avons préféré conserver nos résultats bruts. Les valeurs numériques seront publiées dans l'Annuaire de 1948.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide indole-acétique sur le développement des tissus normaux et des tissus de Crown-Gall de Topinambour cultivés* in vitro. Note (¹) de M. **Roger Gautheret**, présentée par M. Joseph Magrou.

Au cours de recherches antérieures, nous avons constaté que les tissus de certaines espèces appartenant à la famille des Composées (Topinambour et Scorsonère) ne peuvent être cultivés qu'en présence d'hétéro-auxine. Or, White

(¹) Séance du 9 juin 1947.

et Braun ([2]) sont parvenus à cultiver des tissus prélevés sur des Crown-Galls d'une plante appartenant à la même famille (Soleil) dans des milieux dépourvus de substance de ce genre. Ce résultat semblait indiquer que les exigences nutritives des tissus de Crown-Gall sont inférieures à celles des tissus normaux. Pour éclaircir cette question, il fallait comparer les besoins nutritifs de tissus normaux et de tissus de Crown-Gall provenant d'une seule espèce. Nous avons entrepris d'établir cette comparaison en nous adressant au Topinambour.

Les cultures de tissus de Crown-Gall de cette plante ont été obtenues de la manière suivante : de jeunes tiges de Topinambour furent inoculées au moyen de cellules de *Phytomonas tumefaciens* ([3]). Au bout de deux mois, elles avaient produit des tumeurs, mais nous n'avons pas observé de néoplasmes secondaires que l'on sait être dépourvus de Bactéries et grâce auxquels White et Braun ont réalisé directement les cultures aseptiques de tissus tumoraux. Cette absence de métastases nous a forcé à utiliser les tumeurs primaires.

Pour réaliser les cultures de tissus tumoraux, nous avons stérilisé extérieurement les néoplasmes au moyen d'une solution d'hypochlorite de calcium ; puis nous avons ensemencé des fragments de ces tumeurs dans le milieu employé habituellement pour la culture des tissus de Tobinambour, en supprimant l'hétéro-auxine ([4]) qu'il contient. Les fragments ont proliféré activement mais, dans près de 90 % des cultures, nous avons observé la présence de cellules de *Phytomonas* qui envahirent le milieu nutritif. Les cultures demeurées stériles furent repiquées au bout de deux mois; plus de la moitié d'entre elles montrèrent à leur tour des signes de contamination par le *Phytomonas* tandis que les autres demeurèrent stériles. Repiquées régulièrement, ces dernières cultures nous permirent enfin d'obtenir une souche aseptique qui a subi jusqu'à présent 6 repiquages et se développe depuis 12 mois en l'absence d'acide indole-acétique, alors que des colonies provenant de notre souche de tissus normaux ([5]) meurent en moins de 4 mois si on les repique sur un milieu dépourvu d'hétéro-auxine.

Nous avons complété ces expériences en étudiant l'action qu'exerce une hétéro-auxine sur la croissance de cultures de tissus normaux et de cultures de tissus tumoraux. Pour cela, nous avons ensemencé des fragments de nos deux souches dans des milieux renfermant diverses doses d'acide indole-acétique. Ces fragments furent pesés au moment de leur ensemencement, puis au bout de deux mois de culture. Le graphique ci-après, qui résume les résultats de ces mesures, montre que le comportement des tissus de Crown-Gall vis-à-vis de l'acide indole-acétique est différent de celui des tissus normaux.

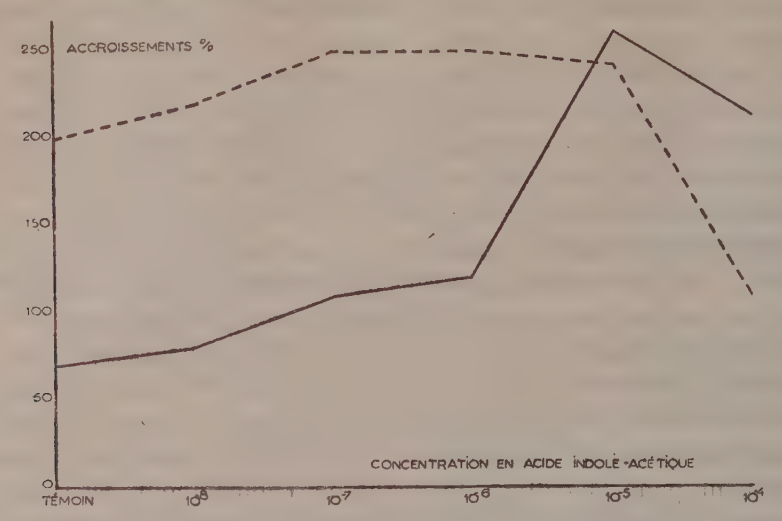
([2]) *Cancer Res.*, 2, 1942, pp. 597-617.

([3]) La souche de *Phytomonas* nous fut adressée par M. Riker.

([4]) La constitution exacte de ce milieu est indiquée dans notre *Manuel technique* (milieu IV, p. 53).

([5]) *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 317.

En effet, cette substance exalte puissamment la prolifération des tissus normaux (courbe en trait plein), tandis qu'elle exerce une action excitoformatrice insignifiante sur les tissus tumoraux (courbe en tirets).



Action comparée de l'acide indole-acétique sur des tissus normaux
et des tissus de Crown-Gall de Topinambour.
La courbe continue est relative aux tissus normaux; la courbe en tirets concerne les tissus tumoraux.

Cette insensibilité des tissus tumoraux vis-à-vis des hétéro-auxines a déjà été constatée par Hildebrandt et Riker ([6]).

Nos expériences montrent en résumé que les tissus de Crown-Gall de Topinambour peuvent être cultivés en l'absence d'acide indole-acétique, tandis que les tissus normaux ne prolifèrent pas sans cette substance. Elles établissent, en outre, que les tissus de Crown-Gall sont insensibles à l'action excitoformatrice de l'hétéro-auxine, tandis que la prolifération des tissus normaux est exaltée par une substance de ce type. Cette particularité permet de rapprocher le processus tumoral du phénomène d'accoutumance à l'hétéro-auxine dont nous avons parlé à plusieurs reprises ([7]), car les tissus accoutumés sont eux aussi insensibles à l'hétéro-auxine.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur la solubilité de* As_2O_3.

Note ([1]) de M. **Henri Margulis**, présentée par M. Albert Demolon.

A la température sensiblement constante de 20°, 0g,5 de As_2O_3 pur sont traités par 100cm³ d'eau distillée. On agite pendant 3 heures, on centrifuge et, dans la solution limpide décantée, on titre par une solution d'iode As_2O_3

([6]) *Amer. Jour. Bot.*, 33, 1946, p. 836 (Abstract).

([7]) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **24**, 1942, pp. 13-47.

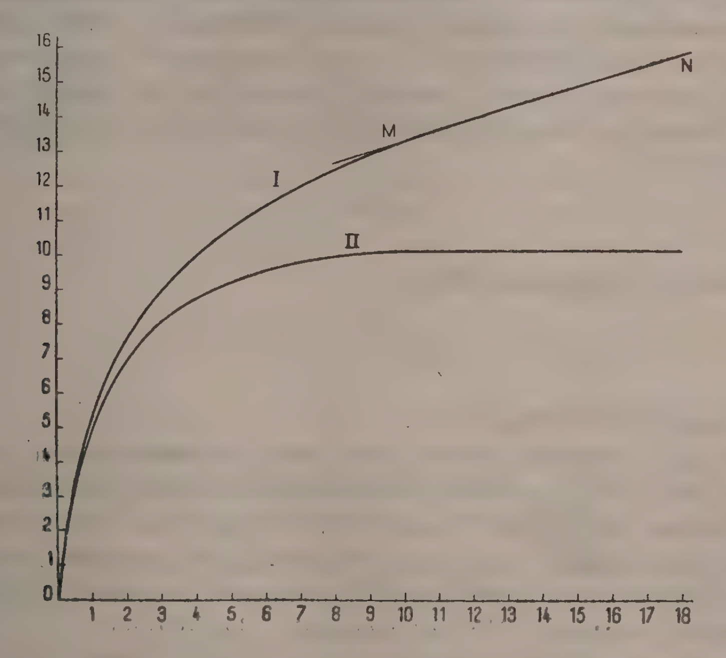
([1]) Séance du 28 mai 1947.

dissous. Sur le résidu solide on remet 100^{cm^3} d'eau, on agite pendant 3 heures, etc. un certain nombre de fois.

Les résultats des dosages de As_2O_3 dissous sont exprimés en centimètres cubes d'une solution contenant par litre $As_2O_3/60$, donc décinormale au sens habituel donné à ce terme en alcalimétrie. Dans le tableau ci-dessous ces résultats sont précédés du numéro d'ordre de l'épuisement :

I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
1.....	5,25	4,93	7.....	0,52	0,20	13.....	0,30	–
2.....	2,62	2,30	8.....	0,51	0,19	14.....	0,37	–
3.....	1,12	0,80	9.....	0,45	0,13	15.....	0,28	–
4.....	1,12	0,80	10.....	0,75	0,43	16.....	0,22	–
5.....	0,75	0,43	11.....	0,30	–	17.....	0,30	–
6.....	0,60	0,28	12.....	0,37	–	18.....	0,28	–

On construit un graphique en prenant comme abscisses les numéros d'ordre des extractions (ce qui revient à considérer 100^{cm^3} comme unité de volume du



liquide d'épuisement) et comme ordonnées la somme des quantités de As_2O_3 déjà retirées de l'échantillon et exprimées en centimètres cubes de solution N/10. Un premier point correspondant à un seul épuisement par 100^{cm^3} d'eau a comme abscisse 1 et comme ordonnée 5,25 ; un deuxième point correspondant à deux épuisements a comme coordonnés 2 et $5{,}25 + 2{,}62 = 7{,}87$ ....

Le graphique I obtenu présente deux parties distinctes : une première partie régulièrement courbe OM, suivie d'un segment rectiligne MN, de coefficient

angulaire 0,32 environ, ce qui révèle évidemment l'existence, dans l'échantillon, de deux composés que nous désignerons par A et B. Le premier, A, ne passe en solution qu'à la suite d'une réaction chimique, hydratation vraisemblablement, aboutissant chaque fois à un équilibre. Pour le second composé, B, il s'agit, au contraire, d'une véritable solubilité au sens physique du mot dont le coefficient est 0,32, mesuré avec l'unité définie plus haut.

Pour préciser ce qui revient en propre au composé A, il suffit de diminuer de 0,32 les premiers résultats figurant dans la deuxième colonne. On obtient ainsi les nombres de la troisième colonne du tableau ci-dessus.

Le graphique II, construit avec ces nouveaux résultats, en conservant les mêmes conventions, se présente sous forme d'une courbe admettant une asymptote horizontale d'ordonnée 10,1. Pour chaque épuisement (abscisse) on peut ainsi obtenir la part de A et, par différence entre les 2 ordonnées, la part de B, exprimées l'une et l'autre en centimètres cubes de solution N/10.

En chaque point de la 2e courbe on peut évaluer approximativement le coefficient angulaire de la tangente. On peut vérifier que ce coefficient angulaire est proportionnel à la différence $a - y$ entre l'ordonnée de l'asymptote de cette courbe et l'ordonnée du point considéré, c'est-à-dire, qu'à chaque moment la quantité dissoute est proportionnelle à la quantité non encore dissoute, ce qui revient à écrire

$$\frac{dy}{dx} = k(a - y), \tag{1}$$

équation qui, par intégration, donne

$$\mathrm{L}\,\frac{a}{a - y} = kx, \tag{2}$$

la courbe partant évidemment de O.

A l'aide des coordonnées de deux points de la courbe on pourra calculer k, et aussi a, si l'on ne se contente pas de la valeur obtenue graphiquement. On obtient d'ailleurs des résultats sensiblement identiques dans les deux cas.

Des expériences faites avec des poids différents du même As_2O_3 donnent des graphiques ayant la même allure. Le coefficient de solubilité de B (coefficient angulaire du ségment MN) est constant (0,32 environ).

On comprend ainsi les valeurs discordantes données par divers auteurs pour ce qu'on appelle sans préciser la solubilité de l'anhydride arsénieux. Ces observations nous paraissent présenter en outre un intérêt pratique en raison de l'extension en agriculture des traitements arsenicaux.

PHARMACODYNAMIE. — *Propriétés curarisantes du* di-*iodométhylate de* bis-(*diméthylamino-2'-phénoxy*)-1.5-*pentane*. Note de M. **Daniel Bovet**, Mme **Simone Courvoisier**, MM. **René Ducrot** et **Raymond Horclois**, présentée par M. Marcel Delépine.

La dénomination de poisons curarisants a été attribuée à un grand nombre de substances qui, à l'instar du curare lui-même, abolissent l'action des nerfs moteurs sur les muscles volontaires. Ayant le plus souvent usé comme animal d'expérience de la Grenouille, qui offre une susceptibilité particulière vis-à-vis des poisons de ce type et de la préparation neuro-musculaire comme d'investigation, les physiologistes en sont venus à classer dans le groupe des agents curarisants un nombre considérable de poisons.

Chez les Mammifères, il n'est cependant que très peu de substances dont l'injection reproduise le tableau de l'intoxication curarique. Le *di*-iodoéthylate de *bis*-(quinoléyloxy-8')-1.5 pentane (3.381 R.P.), auquel nous étions parvenus ([1]), en prenant pour point de départ la structure de la *d*-tubocurarine naturelle, représentait le premier dérivé de synthèse dont l'activité curarisante se manifeste avec une électivité comparable à celle des alcaloïdes naturels.

De nouvelles études nous ont permis de constater l'activité curarisante des produits obtenus par condensation des aminophénols avec les dibromo alkanes; nous envisagerons ici les résultats concernant le *di*-iodométhylate de *bis*-(diméthylamino-2' phénoxy)-1.5 pentane (3.565 R. P.).

$$C_6H_4\text{—O—}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\text{—O—}C_6H_4$$

$(CH_3)_3N\text{—}I$ $\qquad\qquad$ $I\text{—}N(CH_3)_3$

Les premiers essais ont porté sur la Grenouille, sur laquelle le *di*-iodométhylate de *bis*-(diméthylaminophénoxy) pentane provoque une paralysie neuro-musculaire à la dose de 0,0025 g/kg; la curarisation s'établit après 20 à 40 minutes, et l'animal est entièrement rétabli au bout de 24 heures. A la suite de l'injection dans le sac lymphatique de doses plus élevées, l'animal reste paralysé pendant plusieurs jours, alors que le cœur continue de battre normalement.

Chez le Lapin, la dose qui provoque un relâchement de la musculature de la nuque (head-drop dose) est du même ordre pour le 3565 R. P. et la tubocurarine, mais l'écart entre cette dose et la dose toxique est plus marqué pour le premier produit.

([1]) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 597.

	Doses en g/kg	3565 R. P.	3381 R. P.	Tubocurarine.
Grenouille.	Dose curarisante (sac lymphatique)	0,0025	0,0075	0,010
Souris.	Dose 50 % toxique :			
	Voie intraveineuse	0,00075	0,0025	0,0002
	» sous-cutanée	0,0015	0,030	0,00125
Lapin.	Dose 50 % toxique :			
	Voie intraveineuse	0,0003	0,00075	0,00016
	» sous-cutanée	0,0004	0,010	0,0005
	Head-drop dose	0,0002	0,00025	0,00015
	Durée de la curarisation après 10 doses toxiques	3 heures	1 heure	2 heures
Chien (chloralosé) :				
	Dose paralysant la respiration	0,0002	0,0005–0,002	0,0005

L'électivité de l'action qui s'exerce sur les synapses neuro-musculaires des fibres striées apparaît clairement, par le fait que l'on peut administrer sans dommage au Lapin soumis à la respiration artificielle, 500 fois la dose qui se montre toxique pour l'animal normal. La curarisation du Lapin dure en moyenne 1 heure après l'injection intraveineuse de $0^g,0015$, 3 heures après 0,003-$0^g,010$, plus de 6 heures après 0,020 et 0,030 g/kg.

Le *di*-iodométhylate de *bis*-(diméthylaminophénoxy) pentane est particulièrement actif pour le chien chloralosé. La paralysie respiratoire survient très régulièrement à la dose de 0,2 mg/kg. Au cours de la décurarisation, l'excitabilité des muscles volontaires réapparaît progressivement, et ce n'est que plusieurs heures après le retour des premières contractions musculaires que se rétablissent des mouvements thoraciques susceptibles d'entretenir l'hématose.

Tandis que le produit n'abaisse que d'une manière insignifiante la tension artérielle du Lapin, on observe généralement chez le Chien, à la dose curarisante, une chute de la pression, du type de celle que provoque l'injection de *d*-tubocurarine. Par la méthode manométrique de Ammon, il n'a été observé qu'une faible activité anticholinestérasique du 3.565 R. P.

L'étude qui précède apporte de nouveaux éléments à la connaissance des produits curarisants de synthèse. Au point de vue chimique, elle établit l'activité de produits, dont la molécule ne comporte pas les noyaux isoquinoléiniques ou quinoléiniques caractéristiques de la *d*-tubocurarine, des dérivés quaternaires de la quinine ou du *di*-iodoéthylate de *bis*-(quinoléyloxy-8')-1-5 pentane. Au point de vue pharmacodynamique, elle apporte la preuve qu'il peut exister dans les molécules relativement simples des propriétés curarisantes aussi intenses et aussi électives que celles que manifeste la *d*-tubocurarine naturelle.

BIOLOGIE. — *Action empêchante d'anticorps sur la réponse hormonale de la crête du Chapon.* Note de M. **F. Caridroit** et Mme **A. Moszkowska**, présentée par M. Robert Courrier.

L'importance de la réponse d'un organe récepteur à une hormone ne dépend pas seulement de la qualité et de la quantité de l'hormone, mais également des propriétés intrinsèques de l'organe et de conditions internes et externes. Par les expériences que nous rapportons, nous pensons avoir démontré que la réceptivité de la crête du Chapon diminue quand on lui injecte du sérum de Lapin contenant des anticorps pour la crête.

Nous nous sommes d'abord assurés que le sérum normal du Lapin n'avait pas d'effet. La crête du Chapon nº 427 s'est accrue de 5^{mm} en longueur, de 10 pour la somme longueur + hauteur, après 5 injections de $40^{\mu g}$ de proponiate de testostérone, avec ou sans 2^{cm^3} de sérum normal de Lapin par jour.

La sensibilisation des lapins fut obtenue en leur faisant journellement, pendant une semaine, l'injection sous-cutanée d'une suspension dans l'eau physiologique d'un broyat d'un morceau de crête récemment prélevé. Après 10 jours de repos, la ponction intracardiaque nous fournit le sang générateur de sérum *anticrête*.

Nos expériences ont consisté à essayer de neutraliser l'effet de l'hormone mâle sur la crête par le sérum. Elles furent faites selon trois modalités.

1° *Injection simultanée de sérum anticrête et d'hormone androgène pendant 5 jours.*

Chaque expérience a duré 5 jours; l'accroissement de la crête fut noté le sixième jour.

Le tableau suivant récapitule nos expériences.

Chapons.	Dose quotidienne en µg de propionate de testostérone.	Quantité journalière de sérum anticrête en cm³.	Accroissement de la longueur en mm.	Accroissement de longueur + hauteur en mm.
1	20	0	4	7
	20	2	−1	−1
2	20	0	4	7
	20	0,5	2	4
3	40	0	7	11
	40	2,5	0	0
4	60	0	12	21
	60	2	13	23
5	60	0	12	21
	60	6 à 8 en 3 fois	6	10

Le sérum anticrête à dose de 2 à $2^{cm^3},5$ par jour est capable d'empêcher l'action de 20 et de $40^{\mu g}$ de propionate de testostérone (Chapons 1 et 3). Si la quantité de sérum est de $0^{cm^3},5$ pour $20^{\mu g}$ de propionate de testostérone,

l'accroissement est seulement diminué (Chapon 2). Avec 2^{cm^3} de sérum et $60^{\mu g}$ de propionate de testostérone, l'accroissement est tout à fait normal (Chapon 4), mais, si l'on augmente la quantité de sérum (6 à 8^{cm^3} donnés en 3 fois en 24 heures), l'accroissement est notablement moindre (Chapon 5).

2° *Injection de sérum anticrête à des Chapons conditionnés stables.* — Chaque jour, nous injectons à des Chapons $20^{\mu g}$ de propionate de testostérone; la crête croît et atteint un équilibre. Sur deux Chapons ainsi préparés, nous faisons à ce moment des injections journalières de 2^{cm^3} de sérum *normal*, la crête n'a pas varié. Sur deux autres, nous faisons des injections journalières de 2^{cm^3} de sérum *anticrête*. La crête diminue de 2^{mm} en 7 jours malgré l'administration continue d'hormone.

3° *Injection simultanée et prolongée de sérum anticrête et d'hormone androgène.* — A un Chapon, nous faisons simultanément, chaque jour, une injection de 2^{cm^3} de sérum *anticrête* et de $40^{\mu g}$ de propionate de testostérone. Pendant 6 jours, aucun changement; le 7e jour (dimanche) pas d'injection; le 8e jour la crête a grandi de 3^{mm}. Les injections sont reprises et la crête ne monte plus du 9e au 13e jour. Le 14e jour (dimanche), pas d'injection; le 15e jour, on constate un deuxième acroissement de 4^{mm}. Les injections sont reprises; pas d'accroissement jusqu'au 18e jour où cessent les injections de sérum.

En somme, la crête de ce Chapon a été inhibée tant que se pratiquaient les injections de sérum. Pendant la journée d'interruption, les anticorps étaient excrétés, mais l'hormone, en solution huileuse, n'étant pas encore résorbée, continuait à agir. L'accroissement se faisait donc par bonds, donnant une courbe en forme d'escalier.

Conclusion. — Il est possible d'empêcher ou d'inhiber la croissance de la crête d'un Chapon, recevant une hormone androgène, par un sérum contenant des anticorps pour la crête. La réceptivité des tissus de la crête se trouve diminuée. La quantité efficace de sérum est d'autant plus grande que la dose d'androgène est plus importante.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de la pénicilline et de la tyrothricine sur l'activité adénylpyrophosphatasique dès extraits de muscles.* Note [1] de MM. **François Gros** et **Michel Macheboeuf**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Au cours de travaux antérieurs [2] et [3] sur le mode d'action des antibiotiques, nous avons montré que la pénicilline inhibe fortement l'hydrolyse de l'acide adénosine triphosphorique par les suspensions non proliférantes d'un microbe *Clostridium sporogenes*.

Or, on sait que l'injection de pénicilline à haute dose à des Mammifères ne

(1) Séance du 9 juin 1947.

(2) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 858.

(3) *C. R. Soc. Biol.*, 1947 (sous presse).

provoque pas de troubles apparents dans leur contraction musculaire. Nous avons donc étudié l'action de la pénicilline sur l'adénosine-pyrophosphatase du muscle. Nous avons constaté que l'antibiotique ne manifeste ici aucune action inhibitrice comparable à celle que nous avons observée dans le cas du *Clostridium*.

A titre de comparaison nous avons étudié l'action d'un autre antibiotique, la tyrothricine qui, nous l'avons vu ([3]), n'a pas d'action inhibitrice sur l'activité adénosine-triphosphatasique des émulsions de *Clostridium*.

Nous avons travaillé avec des extraits musculaires de Lapin préparés suivant le procédé d'Ostern et Gutke ([4]). Les muscles d'un lapin fraîchement tué sont détachés le plus rapidement possible et congelés aussitôt. On les broye dans un appareil préalablement refroidi et maintenu dans un réfrigérateur à 0° C. On malaxe, puis on sort du réfrigérateur pour exprimer à travers une toile fine. Le liquide trouble obtenu est neutralisé à pH 7,0 par de la soude, puis il est abandonné pendant 2 heures 30 à + 15°C. afin d'entraîner la destruction de l'acide adénosine-triphosphorique (A. T. P.) musculaire. On dialyse l'extrait pendant 4 heures sous pression constante dans une glacière. Pendant la dialyse, il se fait un dépôt; on ne prélève que le liquide surnageant.

Nous avons, d'autre part, préparé de l'adénosine-triphosphate de sodium à partir de muscles de lapins (et parfois de muscles de bœuf, *voir* expérience n° 4) en nous inspirant pour l'extraction trichloracétique de la technique de Lohmann ([5]) et pour la purification, de la technique de Kerr ([6]). Nous avons utilisé simplement de la pénicilline purifiée pour usage médical; nous en avons préparé une solution contenant 10000 U. O. par ml afin de pouvoir mettre en œuvre des doses très importantes d'antibiotique. Dans les essais sur la tyrothricine nous avons utilisé une suspension aqueuse homogène contenant 2^{mg} d'antibiotique par ml. Les solutions d'adénosine-trisphosphate de sodium que nous avons employées contenaient suivant les expériences de 3 à 10^{mg} de nucléotide par ml.

Voici le schéma de l'une de nos expériences.

	Numéros des tubes	I.	II.	III.	IV.	V.
Contenu des tubes.	Extrait musculaire	2,5	2,5	2,5	2,5	0
	Solution d'A. T. P.	0	1	1	1	1
	Solution de pénicilline	0	0	1	0	0
	Suspension de tyrothricine	0	0	0	1	0
	Eau	2,5	1,5	0,5	0,5	4

Dans tous les cas, le pH était 7,0.

Les tubes furent placés dans une étuve à 30°C. pendant une heure, puis leurs

---

([4]) OSTERN, GUTKE et TERZAKOWECZ, *Zeits, für Phys. Chem.*, **223**, 1936, p. 9.
([5]) *Bioch. Zeits.*, **233**, 1931, p. 460.
([6]) *J. of Biol. Chem.*, **139**, 1941, p. 131.

contenus furent analysés. Le phosphore minéral fut dosé par la technique de Briggs ([7]) avant et après une brève hydrolyse dans l'HCl N, de façon à déterminer selon Lohmann ([8]) la quantité d'A. T. P. hydrolysée par l'extrait de muscle dans les diverses conditions.

Le tube I faisait connaître les petites quantités d'A. T. P. pouvant persister dans l'extrait musculaire lui-même.

Dans le tableau ci-dessous, nous présentons les résultats de quatre expériences portant sur des extraits musculaires différents et sur des quantités différentes d'A. T. P. Les résultats sont exprimés en μg de phosphore libérable de l'A. T. P. par une brève hydrolyse; ils sont rapportés à 5^{ml} de liquide.

		A. T. P. disparu par hydrolyse.		
Expérience.	A. T. P. introduit (d'après le tube V).	Témoin (tube II).	En présence de pénicilline (tube III).	En présence de tyrothricine (tube IV).
1.........	260 ± 15	126 ± 30	193 ± 30	204 ± 30
2.........	190 ± 15	122 ± 30	167 ± 30	190 ± 30
3.........	145 ± 15	114 ± 30	–	145 ± 30
4.........	520 ± 15	360 ± 30	416 ± 30	–

Conclusion. — Ni la pénicilline ni la tyrothricine n'ont manifesté d'action inhibitrice sur la déphosphorylation de l'acide adénosine triphosphorique par les extraits musculaires; peut-être même y a-t-il une légère activation par la tyrothricine.

Comme nous avions, d'autre part, constaté une intense inhibition de la déphosphorylation de l'A. T. P. par les suspensions non proliférantes de *Clostridium sporogenes*, nous décelons une différence remarquable entre les actions de cet antibiotique sur un microbe et sur le muscle des Mammifères.

MATIÈRE MÉDICALE. — *Contribution à l'étude des tanins du Maté et du Drosera.* Note ([1]) de MM. **Auguste** et **René Sartory** et Mlle **Madeleine Couderc.**

On connaît la place importante prise par les tanins en Matière médicale : l'étude de ces principes a fait l'objet de nombreuses recherches chimiques; néanmoins nos connaissances sur la structure de maints tanins sont encore imparfaites. Le manque d'uniformité de ce groupe est la cause des difficultés rencontrées par les chimistes dans la recherche d'une méthode type suffisamment rigoureuse pour le dosage des tanins végétaux.

([7]) *J. of Biol. Chem.*, **53**, 1922, p. 13.
([8]) *Bioch. Zeits.*, **222**, 1930, p. 324.

([1]) Séance du 9 avril 1947.

Y. M. Tucakov [2] a mis en pratique l'idée de facteur spécifique tout en fixant son choix sur une méthode de dosage des tanins végétaux réduits à l'état de tannates de zinc par oxydation argento-sulfochromique, selon la technique de Cordebard [3]. F. Sternon, Mme Nihoul-Ghenne et Mme Destexhe [4] l'ont reprise et perfectionnée tout en en faisant une microméthode.

Nous nous sommes proposé d'étudier les tanins du Maté (*Ilex paraguariensis*) et du Drosera (*Drosera rotundifolia*), et nous avons adopté la méthode de Tucakov qui, grâce à l'établissement d'un facteur spécifique de réduction calculé sur le tanin isolé à l'état pur, permet de tenir compte de la constitution de chacun. La technique indiquée par Cordebard et Michl [5] (détermination de l'excès en $Cr_2O_7K_2$ par retour permanganique) nous a donné une précision suffisante à la suite d'essais pratiqués sur l'acide gallique, la pyrocatéchine, le tanin pur de Merck. La durée de chauffage ne semble pas avoir d'influence notable sur l'oxydation du tanin envisagé.

Les drogues ont été épuisées par lixiviation à l'eau bidistillée à froid suivie d'une lixiviation à chaud; le détail de ces opérations sera indiqué dans un mémoire de l'un de nous dont la publication est imminente. Les solutions sont concentrées sous pression réduite, clarifiées par centrifugation; après quoi on les met en présence de réactif de Courtonne à l'acétate neutre de plomb; on filtre, on recueille le précipité de tannate de plomb qui est traité par l'hydrogène sulfuré pour éliminer le plomb. Le tanin passe en solution. Le liquide est distillé sous pression réduite; on élimine ainsi l'hydrogène sulfuré et l'acide acétique; on sépare les huiles grasses par l'éther de pétrole et les composés phénoliques simples par l'éther anhydre. La solution tannique est précipitée par le réactif de Courtonne; on conserve seulement les fractions moyennes de précipitation; le précipité est décomposé par l'hydrogène sulfuré et celui-ci est éliminé ainsi que l'acide acétique. Après concentration à consistance sirupeuse, on lave à l'éther anhydre et on l'évapore sous pression réduite jusqu'à poids constant.

Le tanin isolé du *Maté* est amorphe, jaune brunâtre, assez difficilement soluble dans l'eau (1 partie de tanin pour 138 parties d'eau à +16°). Il donne les réactions suivantes : avec le perchlorure de fer, coloration verte. Avec l'acétate basique, l'acétate neutre de plomb et l'acétate de zinc ammoniacal, précipité blanc. Au moyen d'alun de fer à 10 % on obtient une coloration verte qui passe au violet par addition de soude. 20^{cm^3} de solution tannique additionnés de 2^{cm^3} d'acide chlorhydrique concentré et de 4^{cm^3} de formol à 40 % donnent

(2) *Thèse Doct. Pharm., Nancy*, 1934.

(3) *Ann. chim. anal.*, (2), **3**, 1921, p. 49.

(4) F. Sternon et Mme Nihoul-Ghenne, *Bull. Soc. R. Sc., Liége*, **11**, 1942, p. 598; **8**, 1942, p. 443; Y. Destexhe, *Thèse doct. ès Sc. Pharm., Liége*, 1944.

(5) *Bull. Soc. Chim.*, (3), **43** 1927, p. 97.

par ébullition de 30 minutes un précipité abondant. 1^{cm^3} de solution de tanin auquel on ajoute 2^{cm^3} d'acide acétique à 10 % et 1^{cm^3} d'acétate de plomb à 10 % ne donnent aucun précipité. Ces essais nous fournissent des réactions caractéristiques des tanins catéchiques. La recherche du facteur spécifique de réduction nous donne le chiffre de 0,00483 qui semble confirmer la place de notre produit dans les tanins catéchiques. Les dosages effectués nous permettent de déterminer les proportions suivantes : $34^g,59$ pour 1000^g de drogue courante et $38^g,2$ pour 1000^g de drogue anhydre.

Le tanin extrait du Drosera est un produit brun jaunâtre, difficilement soluble dans l'eau (1 partie de tanin pour 294 parties d'eau). Avec le perchlorure de fer, coloration vert foncé. L'acétate basique, l'acétate neutre de plomb et l'acétate de zinc ammoniacal produisent un précipité blanc. L'alun ferrique donne une teinte vert foncé qui vire au brun rougeâtre, par addition de soude. La réaction au formol produit un abondant précipité. L'addition d'acide acétique et d'acétate de plomb donne un précipité. Nous avons établi pour le facteur spécifique de réduction, le chiffre de 0,005937.

Les dosages nous donnent les proportions suivantes : $13^g,50$ pour 1000^g de drogue courante et $15^g,44$ pour 1000^g de drogue anhydre.

A $16^h 10^m$ l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à $16^h 45^m$.

A. Lx.

ERRATA.

(Séance du 28 mai 1947.)

M. *Pierre Lejay*. Remarques sur la Communication de M. *Jean Goguel*, L'équilibre des pressions dans la compensation isostatique locale des masses :

Page 1545, note au bas de la page, dernière ligne, *au lieu de* supplément notable des masses, *lire* déplacement notable des masses.